

明 細 書

芳香族化合物

5 技術分野

本発明は、分岐型高分子化合物の原料モノマーとして用いる、縮合反応性官能基またはその前駆体を3つまたは4つ有する芳香族化合物に関する。

背景技術

高分子量の発光材料（高分子発光体）は低分子量のそれとは異なり溶媒に可溶で塗布法により発光素子における発光層を形成できることから種々検討されており、主鎖に芳香環を含むものが、知られている。

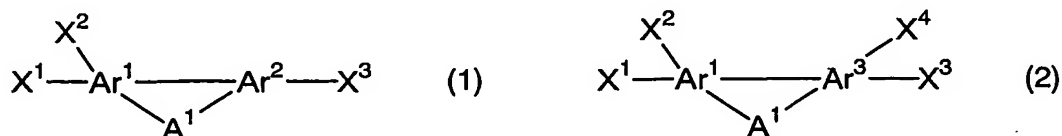
これらの高分子発光体を製造するためのモノマーとして、縮合反応性官能基を2個有する芳香族化合物（例えば、WO 97/05184など）が用いられる。

一方近年、高分子発光体の性能を改良等するために分岐型高分子化合物とする試みがなされており、そのモノマーとして使用しうる、3つの縮合反応性官能基を有する芳香族化合物が開示されている（例えば、WO 96/17035）。しかしながら、種々の分岐型高分子化合物を創製するためには、その種類は不十分であった。

発明の開示

本発明の目的は、3つまたは4つの縮合反応性官能基またはその前駆体を有する新規な芳香族化合物を提供することである。

すなわち、本発明は、下記式（1）または（2）で示される化合物を提供するものである。



〔式中、 Ar^1 および Ar^3 は、それぞれ独立に、4価の芳香族炭化水素基または4価の複素環基を表す。 Ar^2 は、3価の芳香族炭化水素基または3価の複素環基を表し、該 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 は置換基を有していてもよく、 Ar^1 および Ar^2 が置換基を有する場合、それらが結合して環を形成していてもよく、 Ar^1 および Ar^3 が置

換基を有する場合、それらが結合して環を形成していてもよい。

また、 A^1 は、 $-Z^1-$ 、 $-Z^2-Z^3-$ または $-Z^4=Z^5-$ を表し、 Z^1 、 Z^2 、および Z^3 は、それぞれ独立に、O、S、C(=O)、S(=O)、SO₂、C(R¹) (R²)、Si(R³) (R⁴)、N(R⁵)、B(R⁶)、P(R⁷)またはP(=O)(R⁸)を表し、 Z^4 および Z^5 は、それぞれ独立に、N、B、P、C(R⁹)またはSi(R¹⁰)を表す。

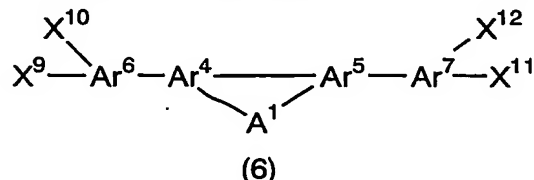
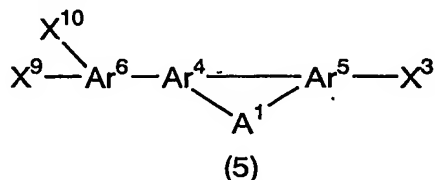
(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリー
ル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオ
キシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基
、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シ
リルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロ
アリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基、アル
キルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカル
ボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基またはシアノ基を表す。ただし、R¹と
R²、R³とR⁴は互いに結合して環を形成していてもよい。)

ただし式(1)において、 Ar^2 と A^1 は Ar^1 環上の互いに隣接する原子に結合し、
 Ar^1 と A^1 は Ar^2 環上の互いに隣接する原子に結合し、式(2)において Ar^3
と A^1 は Ar^1 環上の互いに隣接する原子に結合し、 Ar^1 と A^1 は Ar^3 環の互いに隣
接する原子上に結合する。

また、X¹、X²、X³およびX⁴は、それぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホ
ネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステ
ル基、-B(OH)₂、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウ
ムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、ビニル基、水酸基
、アルキルオキシ基、アシルオキシ基、置換シリルオキシ基、アミノ基またはニトロ基
を表し、式(1)におけるX¹、X²、およびX³の少なくとも一つ並びに式(2)に
おける、X¹、X²、X³およびX⁴の少なくとも一つはハロゲン原子、アルキルスル
ホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エス

テル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、ビニル基から選ばれる。]

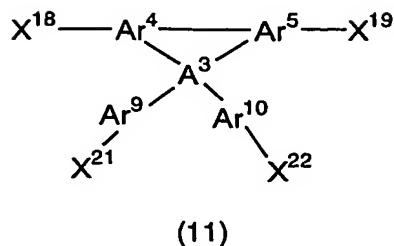
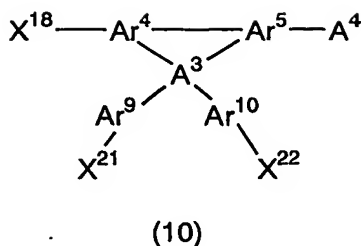
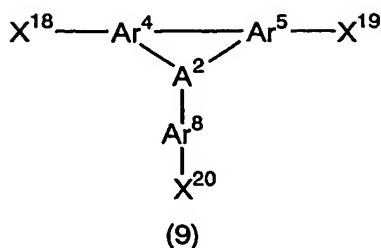
また本発明は、下記式(5)または(6)で示される化合物を提供するものである。



[式中、 A^1 および X^3 は、前記と同じ意味を表し、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 および Ar^7 は、それぞれ独立に3価の芳香族炭化水素基または3価の複素環基を表し、該 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 および Ar^7 は置換基を有していてもよく、 Ar^4 および Ar^5 が置換基を有する場合、それらが結合して環を形成していてもよい。

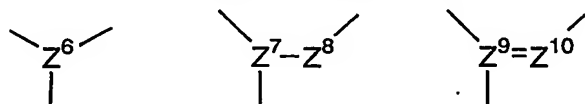
X^9 、 X^{10} 、 X^{11} および X^{12} は、それぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、ビニル基、水酸基、アルキルオキシ基、アシルオキシ基、置換シリルオキシ基、アミノ基またはニトロ基を表し、式(5)における X^9 、 X^{10} および X^3 の少なくとも一つ、並びに式(6)における X^9 、 X^{10} 、 X^{11} および X^{12} の少なくとも一つは、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基またはビニル基である。]

さらに本発明は、下記式(9)、(10)または(11)で示される化合物を提供するものである。



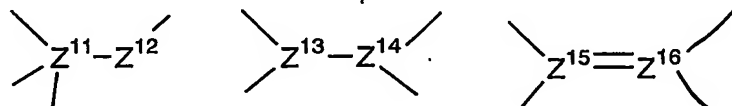
[式中、 Ar^4 および Ar^5 は、前記と同じ意味を表し、 Ar^8 、 Ar^9 および Ar^{10} はそれぞれ独立にアリーレン基または2価の複素環基を表し、該 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^8 、 Ar^9 および Ar^{10} は置換基を有していてもよく、 Ar^4 および Ar^5 が置換基を有する場合、それらが結合して環を形成していてもよく、 Ar^9 および Ar^{10} が置換基を有する場合、それらが結合して環を形成していてもよく、 Ar^9 および Ar^{10} が直接結合して環を形成していてもよい。

A^2 は、下記式のいずれかで表される。



式中、 Z^6 はB、PまたはP(=O)を表し、 Z^7 はC(R^9)、Si(R^{10})、N、B、PまたはP(=O)を表し、 Z^8 はO、S、C(=O)、S(=O)、SO₂、C(R^1)(R^2)、Si(R^3)(R^4)、N(R^5)、B(R^6)、P(R^7)またはP(=O)(R^8)を表し、 Z^9 はCまたはSiを表し、 Z^{10} はN、B、P、C(R^9)またはSi(R^{10})を表す。(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は前記と同じ意味を表す。)

A^3 は、下記式のいずれかで表される。



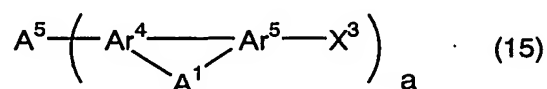
式中、 Z^{11} はCまたはSiを表し、 Z^{12} はO、S、C(=O)、S(=O)、SO₂、C(R^1)(R^2)、Si(R^3)(R^4)、N(R^5)、B(R^6)、P(R^7)もしくはP(=O)(R^8)を表し、 Z^{13} および Z^{14} はそれぞれ独立にC(R^9)、Si(R^{10})、B、N、PまたはP(=O)を表す。 Z^{15} および Z^{16} はそれぞれ独立にCまたはSiを表す。(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 およ

び R^{10} は前記と同じ意味を表す。)

A^4 は、水素原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、置換アミノ基、置換シリル基、1 価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基またはアリールエチニル基を表す。ただし、式 (9) において Ar^5 と A^2 は Ar^4 環の互いに隣接する原子に結合し、 Ar^4 と A^2 は Ar^5 環の互いに隣接する原子に結合する。

X^{18} 、 X^{19} 、 X^{20} 、 X^{21} および X^{22} は、それぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、
 10 ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、ビニル基、水酸基、アルキルオキシ基、アシルオキシ基、置換シリルオキシ基、アミノ基またはニトロ基を表し、式 (9) における X^{18} 、 X^{19} および X^{20} の少なくとも一つ、式 (10) における X^{18} 、 X^{21} および X^{22} の少なくとも一つ、並びに式 (11) における X^{18} 、 X^{19} 、 X^{21} および X^{22} の少なくとも一つは、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、
 15 ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、またはビニル基である。]

20 また、本発明は、下記式 (15) で示される化合物を提供するものである。



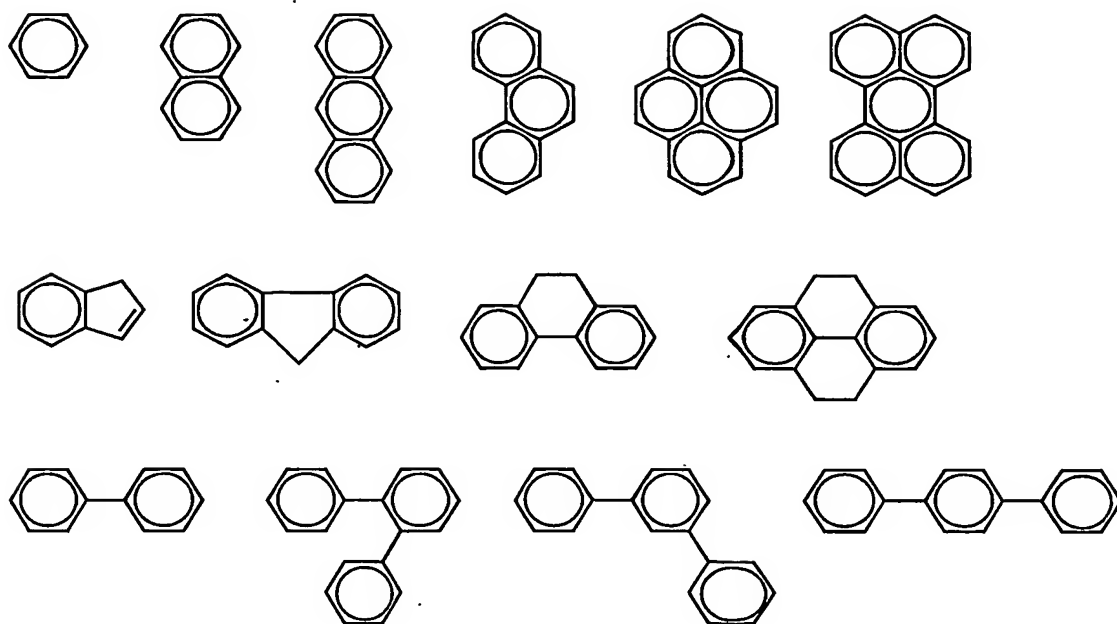
(式中、 Ar^4 、 Ar^5 、 A^1 および X^3 は、前記と同じ意味を表す。 A^5 は、ホウ素原子、アルミニウム原子、ガリウム原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、窒素原子、リン原子、砒素原子、
 25 a 価の芳香族炭化水素基、a 価の複素環基または金属錯体構造を有する a 価の基を表す。a は 3 または 4 を表す。複数ある Ar^4 、 Ar^5 、 A^1 およ

び X^{10} は、互いに同一であっても異なってもよい。)

発明を実施するための最良の形態

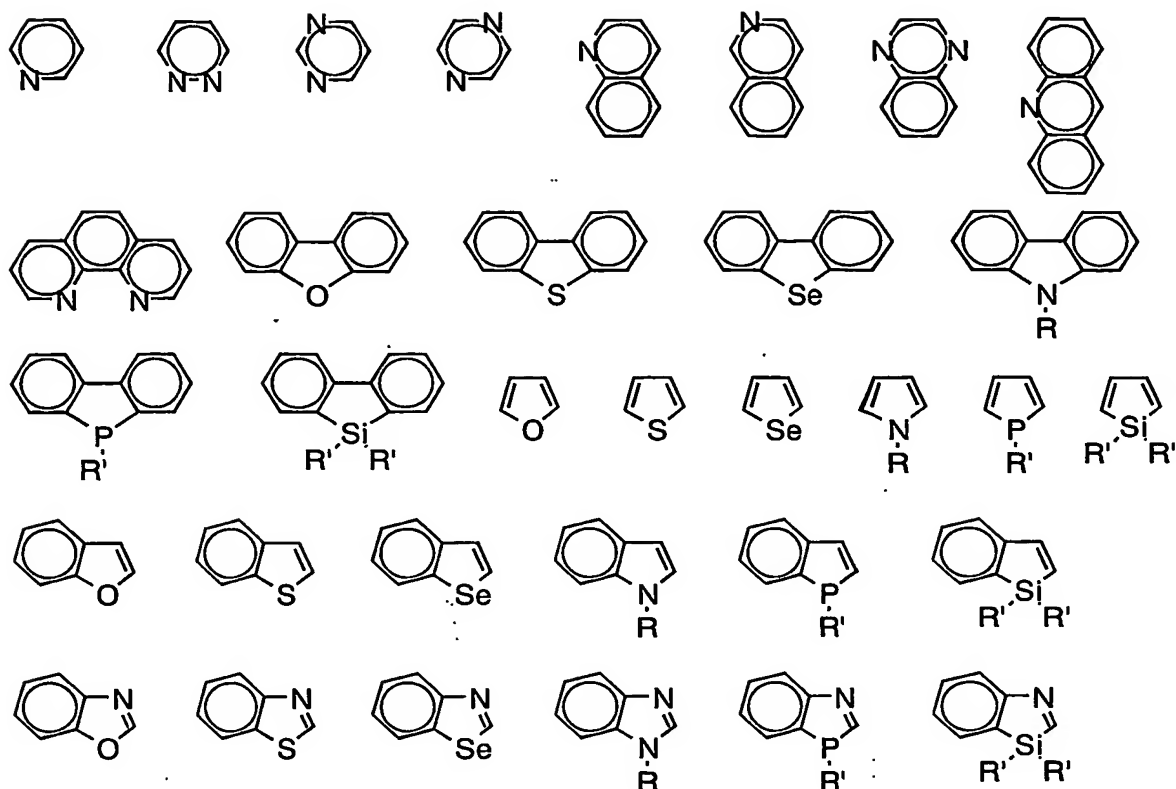
上記式(1)、(2)で示される化合物において、 Ar^1 および Ar^3 は、それぞれ独立に、4価の芳香族炭化水素基または4価の複素環基を表す。 Ar^2 は、3価の芳香族炭化水素基または3価の複素環基を表し、該 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 は置換基を有していてもよく、 Ar^1 および Ar^2 が置換基を有する場合、それらが結合して環を形成していてもよく、 Ar^1 および Ar^3 が置換基を有する場合、それらが結合して環を形成していてもよい。

ここで3価の芳香族炭化水素基および4価の芳香族炭化水素基とは、芳香族炭化水素化合物からそれぞれ3つおよび4つの水素原子を除いた残りの原子団をいい、通常炭素数6~60、好ましくは6~20である。なお、芳香族炭化水素基に置換基を有していてもよいが、芳香族炭化水素基の炭素数には置換基の炭素数は含まれない。置換基としては、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基、シアノ基等が挙げられる。芳香族炭化水素化合物としては、下記の化合物が例示される。



また、3価の複素環基および4価の複素環基とは、複素環化合物からそれぞれ3つおよび4つの水素原子を除いた残りの原子団をいい、通常炭素数3～60、好ましくは3

5 ～20である。なお、複素環基上に置換基を有していてもよいが、複素環基の炭素数には置換基の炭素数は含まれない。置換基としては、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基、シアノ基等が挙げられる。複素環化合物としては、下記の化合物が例示される。



式中、Rはそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、置換シリル基、アシル基または1価の複素環基を表す。R'はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシルオキシ基、置換アミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基またはシアノ基を表す。

- 10 Ar¹、Ar² および Ar³ が有していてもよい置換基のなかで、アルキル基としては、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、置換基を有していてもよい。炭素数は通常1～20程度であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、ラウリル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基などが例
- 15

示される。

アルキルオキシ基としては、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、置換基を有していてもよい。炭素数は通常1～20程度であり、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、*i*-プロピルオキシ基、ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロブトキシ基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、メトキシメチルオキシ基、2-メトキシエチルオキシ基などが例示される。

アルキルチオ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、置換基を有していてもよい。炭素数は通常1～20程度であり、具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、*i*-プロピルチオ基、ブチルチオ基、*i*-ブチルチオ基、*t*-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基、ラウリルチオ基、トリフルオロメチルチオ基などが例示される。

アリール基は、置換基を有していてもよく、炭素数は通常3～60程度であり、具体的には、フェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基（ $C_1 \sim C_{12}$ は、炭素数1～12であることを示す。以下も同様である。）、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、ペンタフルオロフェニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジル基、ピラジル基、トリアジル基などが例示される。

アリールオキシ基としては、芳香環上に置換基を有していてもよく、炭素数は通常3～60程度であり、具体的には、フェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、ペンタフルオロフェニルオキシ基、ピリジルオキシ基、ピリダジニルオキシ基、ピリミジルオキシ基、ピラジルオキシ基、トリアジルオキシ基などが例示される。

アリールチオ基としては、芳香環上に置換基を有していてもよく、炭素数は通常3～

60程度であり、具体的には、フェニルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルチオ基、1-ナフチルチオ基、2-ナフチルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、ピリジルチオ基、ピリダジニルチオ基、ピリミジルチオ基、ピラジルチオ基、トリアジルチオ基などが例示される。

5 アリールアルキル基としては、置換基を有していてもよく、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基などが例示される。

10 アリールアルキルオキシ基は、置換基を有していてもよく、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基などが例示される。

15 アリールアルキルチオ基としては、置換基を有していてもよく、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基などが例示される。

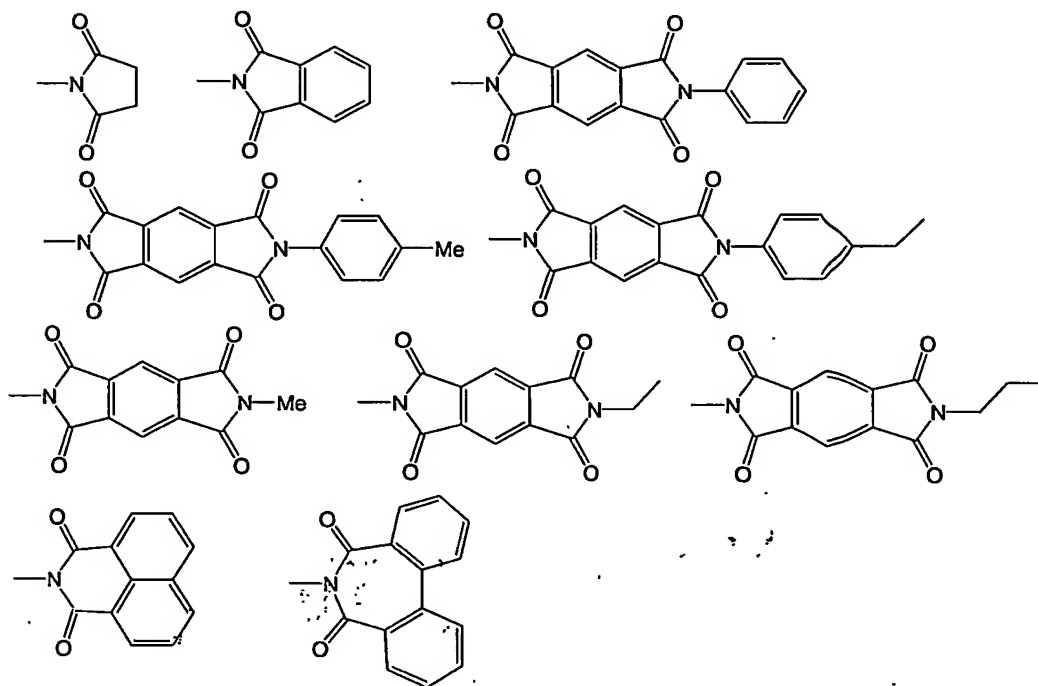
20 アシル基は、炭素数は通常2～20程度であり、具体的には、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基、ペンタフルオロベンゾイル基などが例示される。

25 アシルオキシ基は、炭素数は通常2～20程度であり、具体的には、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、トリフルオロアセチルオキシ基、ペンタフルオロベンゾイルオキシ基などが例示される。

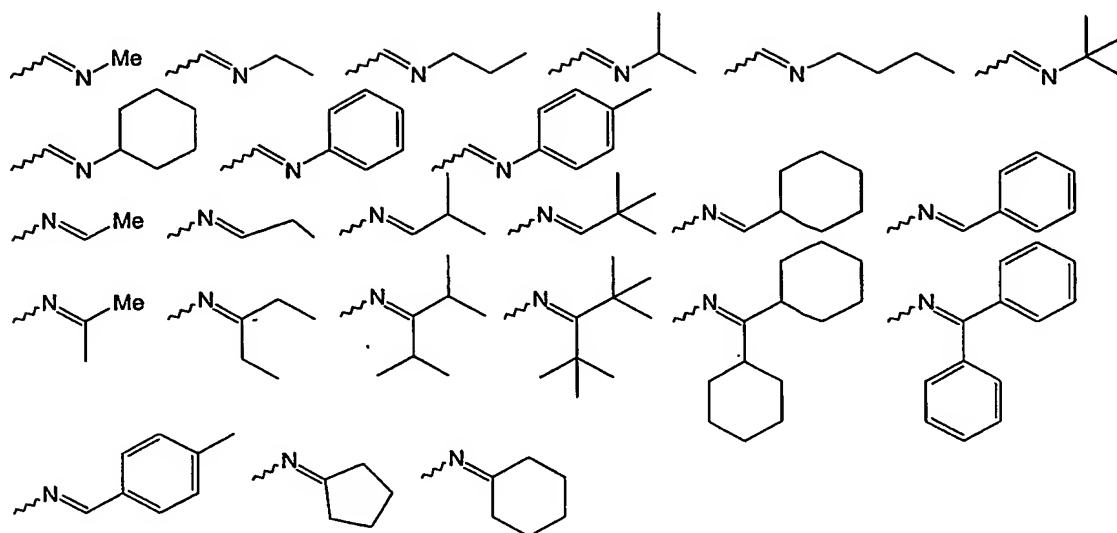
アミド基は、炭素数は通常2～20程度であり、具体的には、ホルムアミド基、アセトアミド基、プロピオアミド基、ブチロアミド基、ベンズアミド基、トリフルオロアセ

トアミド基、ペンタフルオロベンズアミド基、ジホルムアミド基、ジアセトアミド基、ジプロピオアミド基、ジブチロアミド基、ジベンズアミド基、ジトリフルオロアセトアミド基、ジペンタフルオロベンズアミド基などが例示される。

- 5 酸イミド基としては、酸イミドからその窒素原子に結合した水素原子を除いて得られる残基があげられ、通常炭素数 2 ～ 60 程度であり、好ましくは炭素数 2 ～ 20 である。具体的には以下に示す基が例示される。



- 10 イミン残基としては、イミン化合物（分子内に、 $-N=C-$ を持つ有機化合物のことをいう。その例として、アルジミン、ケチミン及びこれらのN上の水素原子が、アルキル基等で置換された化合物があげられる）から水素原子1個を除いた残基があげられ、通常炭素数 2 ～ 60 程度であり、好ましくは炭素数 2 ～ 20 である。具体的には、以下の構造式で示される基などが例示される。



置換アミノ基としては、アルキル基、アリール基、アリーラルアルキル基および1価の複素環基から選ばれる1または2個の基で置換されたアミノ基があげられ、該アルキル

5 基、アリール基、アリーラルキル基または1価の複素環基は置換基を有していてもよい。炭素数は通常1~40程度であり、具体的には、メチルアミノ基、ジメチルアミノ
基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、イ
ソプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、イソブチルアミノ基、
t-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ
10 基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ノニルアミ
ノ基、デシルアミノ基、3,7-ジメチルオクチルアミノ基、ラウリルアミノ基、シク
ロペンチルアミノ基、ジシクロペンチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ジシクロ
ヘキシルアミノ基、ピロリジル基、ピペリジル基、ジトリフルオロメチルアミノ基、フ
ェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、C₁~C₁₂アルコキシフェニルアミノ基、ジ
15 C₁~C₁₂アルコキシフェニル)アミノ基、ジ(C₁~C₁₂アルキルフェニル)アミノ基
、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基、ペンタフルオロフェニルアミノ基、
ピリジルアミノ基、ピリダジニルアミノ基、ピリミジルアミノ基、ピラジルアミノ基、
トリアジルアミノ基、フェニル-C₁~C₁₂アルキルアミノ基、C₁~C₁₂アルコキシフ
ェニル-C₁~C₁₂アルキルアミノ基、C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₁~C₁₂アルキ
20 ルアミノ基、ジ(C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₁~C₁₂アルキル)アミノ基、ジ(

$C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル) アミノ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基などが例示される。

置換シリル基としては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基および1価の複素環基から選ばれる1、2または3個の基で置換されたシリル基があげられ、炭素数は通常1~60程度であり、好ましくは炭素数3~30である。なお該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基は置換基を有していてもよい。

トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-n-プロピルシリル基、トリ-i-プロピルシリル基、t-ブチルシリルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、トリ-p-キシリルシリル基、トリベンジルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、t-ブチルジフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基などが例示される。

置換シリルオキシ基としては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基および1価の複素環基から選ばれる1、2または3個の基で置換されたシリルオキシ基 (H_3SiO-) があげられ、炭素数は通常1~60程度であり、好ましくは炭素数3~30である。なお該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基は置換基を有していてもよい。

置換シリルオキシ基としては、トリメチルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、トリ-n-プロピルシリルオキシ基、トリ-i-プロピルシリルオキシ基、t-ブチルシリルジメチルシリルオキシ基、トリフェニルシリルオキシ基、トリ-p-キシリルシリルオキシ基、トリベンジルシリルオキシ基、ジフェニルメチルシリルオキシ基、t-ブチルジフェニルシリルオキシ基、ジメチルフェニルシリルオキシ基などが例示される。

置換シリルチオ基としては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基および1価の複素環基から選ばれる1、2または3個の基で置換されたシリルチオ基 (H_3SiS-) があげられ、炭素数は通常1~60程度であり、好ましくは炭素数3~30である。なお該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基は置換基を有していてもよい。

置換シリルチオ基としては、トリメチルシリルチオ基、トリエチルシリルチオ基、トリ-n-プロピルシリルチオ基、トリ-i-プロピルシリルチオ基、t-ブチルシリル

ジメチルシリルチオ基、トリフェニルシリルチオ基、トリ-*p*-キシリルシリルチオ基、トリベンジルシリルチオ基、ジフェニルメチルシリルチオ基、*t*-ブチルジフェニルシリルチオ基、ジメチルフェニルシリルチオ基などが例示される。

- 置換シリルアミノ基としては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基および
5 1価の複素環基から選ばれる1～6個の基で置換されたシリルアミノ基 ($\text{H}_3\text{SiNH-}$ または $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{N-}$) があげられ、炭素数は通常1～120程度であり、好ましくは炭素数3～60である。なお該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基は置換基を有していてもよい。

- 置換シリルアミノ基としては、トリメチルシリルアミノ基、トリエチルシリルアミノ
10 基、トリ-*n*-プロピルシリルアミノ基、トリ-*i*-プロピルシリルアミノ基、*t*-ブチルシリルジメチルシリルアミノ基、トリフェニルシリルアミノ基、トリ-*p*-キシリルシリルアミノ基、トリベンジルシリルアミノ基、ジフェニルメチルシリルアミノ基、*t*-ブチルジフェニルシリルアミノ基、ジメチルフェニルシリルアミノ基、ジ(トリメチルシリル)アミノ基、ジ(トリエチルシリル)アミノ基、ジ(トリ-*n*-プロピルシリル)アミノ基、ジ(トリ-*i*-プロピルシリル)アミノ基、ジ(*t*-ブチルシリルジメチルシリル)アミノ基、ジ(トリフェニルシリル)アミノ基、ジ(トリ-*p*-キシリルシリル)アミノ基、ジ(トリベンジルシリル)アミノ基、ジ(ジフェニルメチルシリル)アミノ基、ジ(*t*-ブチルジフェニルシリル)アミノ基、ジ(ジメチルフェニルシリル)アミノ基などが例示される。

- 20 1価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子1個を除いた残りの原子団をいい、炭素数は通常2～60程度であり、具体的には、チエニル基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルキルピリジル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、オキサゾリル基、チアゾール基、チアジアゾール基などが例示される。

- 25 ヘテロアリールオキシ基とは、複素環化合物から水素原子1個を酸素原子で置換した基をいい、 $\text{Q}^1\text{-O-}$ で示される。 Q^1 は1価の複素環基を表す。炭素数は通常2～60程度であり、具体的には、チエニルオキシ基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルキルチエニルオキシ基、ピロリルオキシ基、フリルオキシ基、ピリジルオキシ基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルキルピリジルオ

キシ基、イミダゾリルオキシ基、ピラゾリルオキシ基、トリアゾリルオキシ基、オキサゾリルオキシ基、チアゾールオキシ基、チアジアゾールオキシ基などが例示される。

ヘテロアリールチオ基とは、複素環化合物から水素原子1個を硫黄原子で置換した基をいい、 Q^2-S- で示される。 Q^2 は1価の複素環基を表す。炭素数は、通常2～60
5 程度で、具体的には、チエニルメルカプト基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニルメルカプト基、ピロリルメルカプト基、フリルメルカプト基、ピリジルメルカプト基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジルメルカプト基、イミダゾリルメルカプト基、ピラゾリルメルカプト基、トリアゾリルメルカプト基、オキサゾリルメルカプト基、チアゾールメルカプト基、チアジアゾールメルカプト基などが例示される。

10 ヘテロアリールオキシカルボニル基とは、複素環化合物から水素原子1個をオキシカルボニル基で置換した基をいい、 $Q^3-O(C=O)-$ で示される。 Q^3 は1価の複素環基を表す。炭素数は通常2～60程度であり、具体的には、チエニルオキシカルボニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニルオキシカルボニル基、ピロリルオキシカルボニル基、フリルオキシカルボニル基、ピリジルオキシカルボニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル
15 オキシカルボニル基、イミダゾリルオキシカルボニル基、ピラゾリルオキシカルボニル基、トリアゾリルオキシカルボニル基、オキサゾリルオキシカルボニル基、チアゾールオキシカルボニル基、チアジアゾールオキシカルボニル基などが例示される。

アリールアルケニル基、アリールエチニル基におけるアリール基としては、上記のアリール基に例示の基が挙げられる。アリールアルケニル基におけるアルケニル基は、炭
20 素数は通常2～20程度であり、ビニル基、1-プロピレニル基、2-プロピレニル基、3-プロピレニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、シクロヘキセニル基、1, 3-ブタジエニル基などが例示される。

式(1)、(2)における A^1 は、 $-Z^1-$ 、 $-Z^2-Z^3-$ または $-Z^4=Z^5-$ を表し、 Z^1 、 Z^2 、および Z^3 は、それぞれ独立に、O、S、 $C(=O)$ 、 $S(=O)$ 、S
25 O_2 、 $C(R^1)(R^2)$ 、 $Si(R^3)(R^4)$ 、 $N(R^5)$ 、 $B(R^6)$ 、 $P(R^7)$ または $P(=O)(R^8)$ を表し、 Z^4 および Z^5 は、それぞれ独立に、N、B、P、 $C(R^9)$ または $Si(R^{10})$

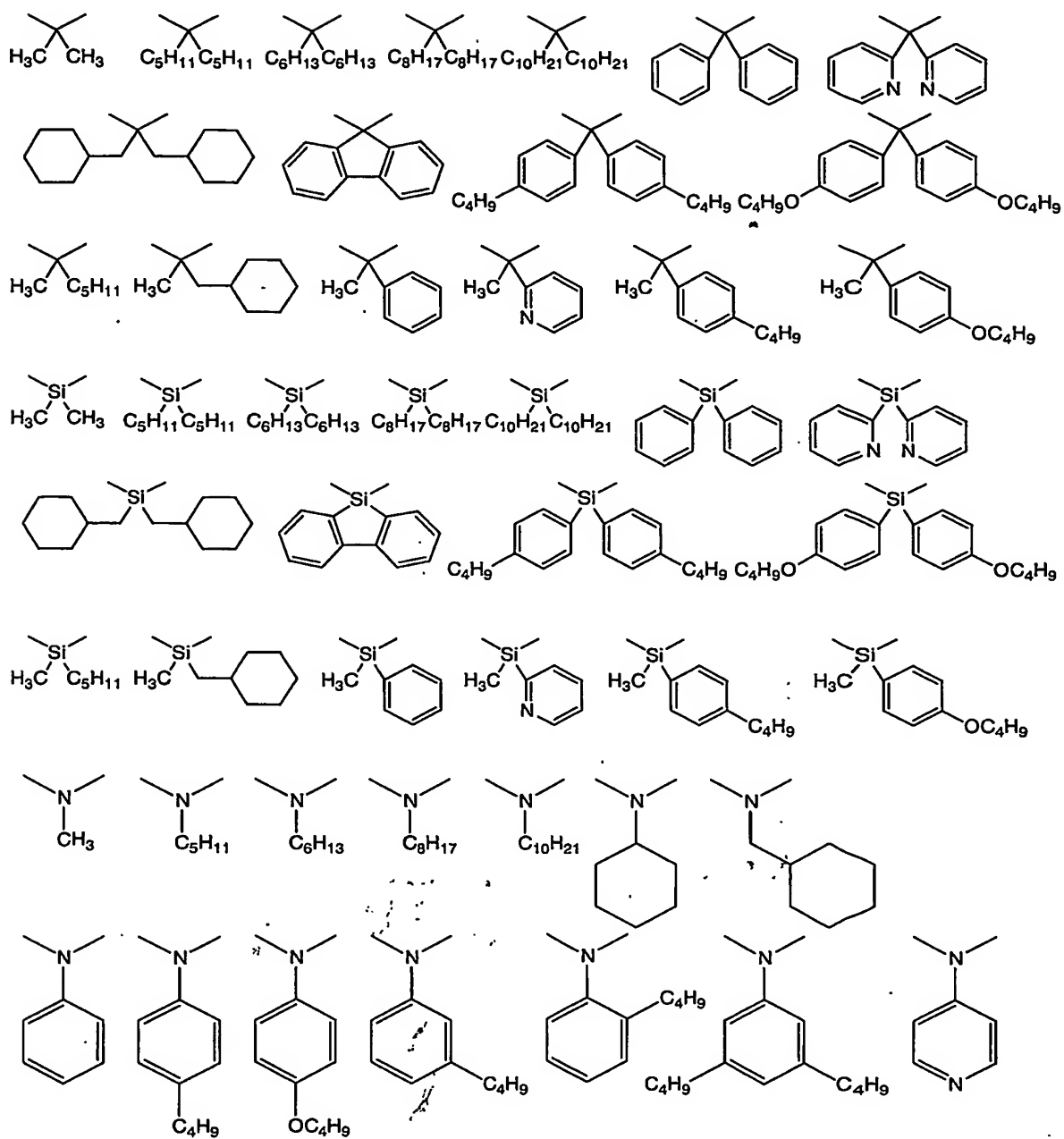
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ独立に

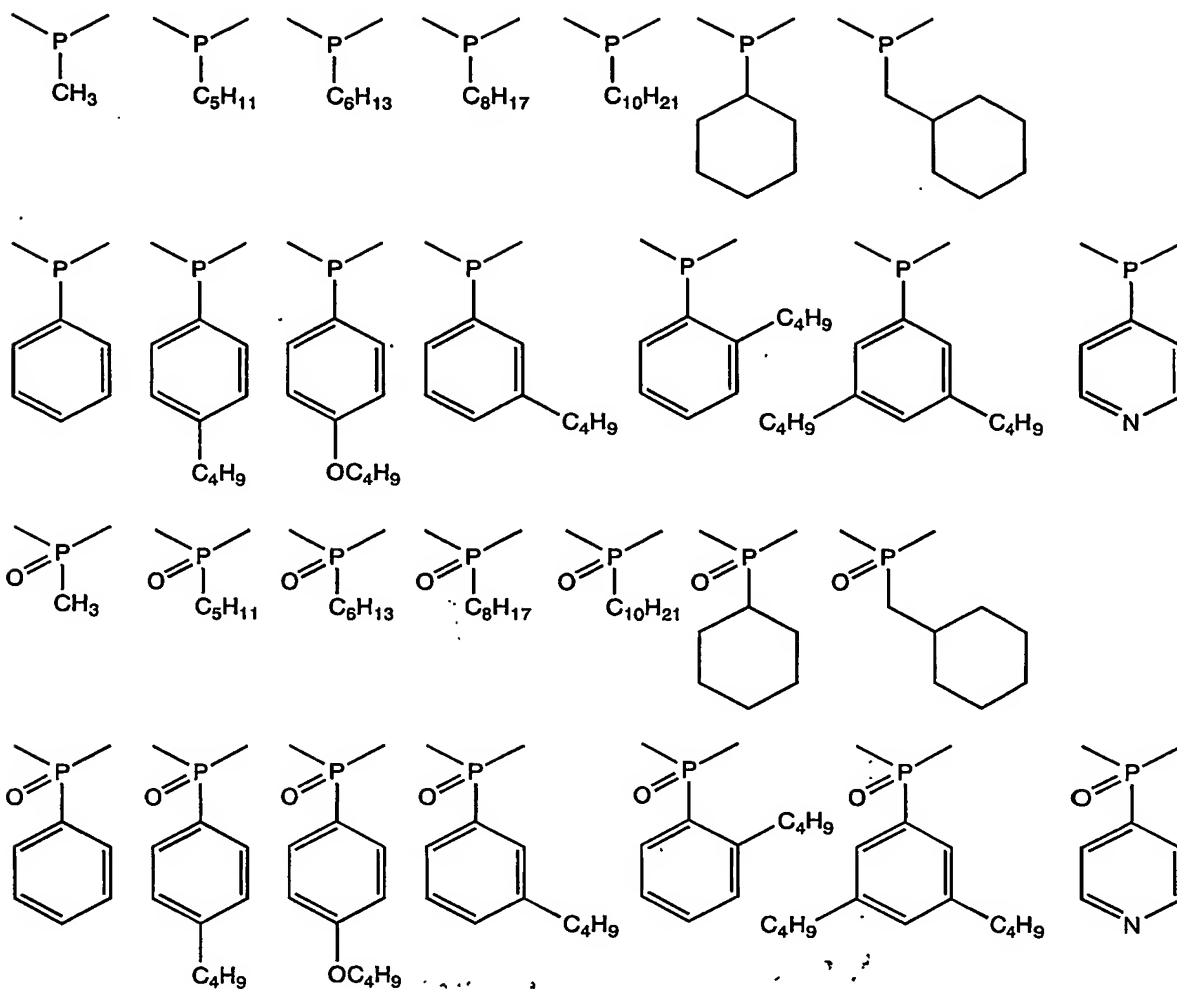
、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリー
 ル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオ
 キシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基
 、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シ
 5 リルチオ基、置換シリルアミノ基、1 価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロ
 アリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基、アル
 キルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカル
 ボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基またはシアノ基を表す。ただし、 R^1 と
 R^2 、 R^3 と R^4 は互いに結合して環を形成していてもよい。) を表す。

- 10 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} における、ハロゲン原子
 、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、
 アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキル
 チオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、置換アミノ
 基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1
 15 価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル
 基、アリールエチニル基の定義、具体例は前記と同じである。

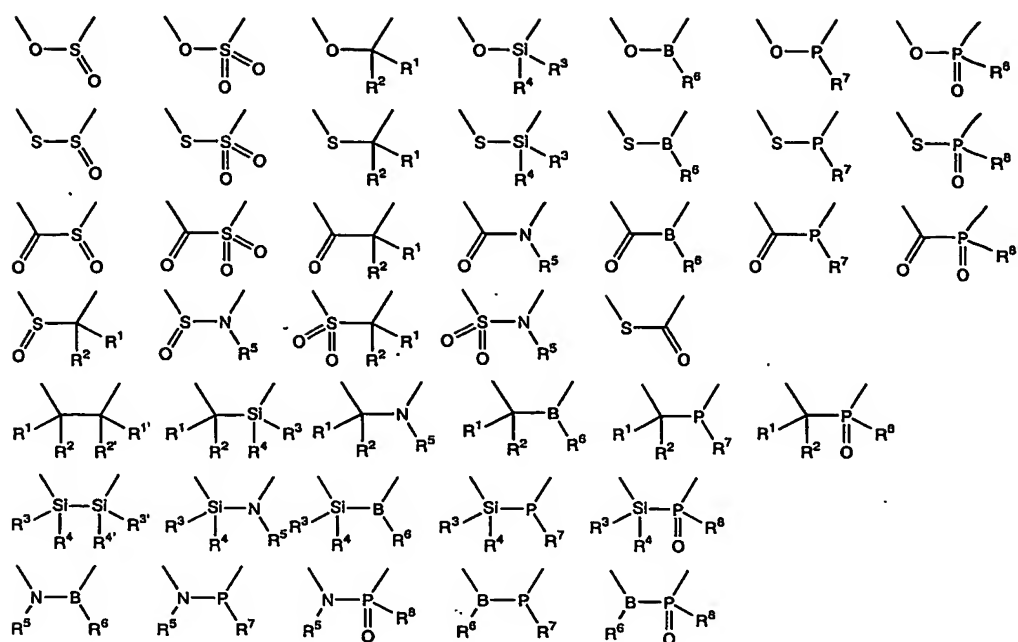
ただし式 (1) において、 A_r^2 と A^1 は A_r^1 環上の互いに隣接する原子に結合し
 、 A_r^1 と A^1 は A_r^2 環上の互いに隣接する原子隣に結合し、式 (2) において A_r
 3 と A^1 は A_r^1 環上の互いに隣接する原子に結合し、 A_r^1 と A^1 は A_r^3 環の互いに
 20 隣接する原子上に結合する。

A^1 のうち、 $-Z^1-$ としては、具体的には下記に例示の基が挙げられる。

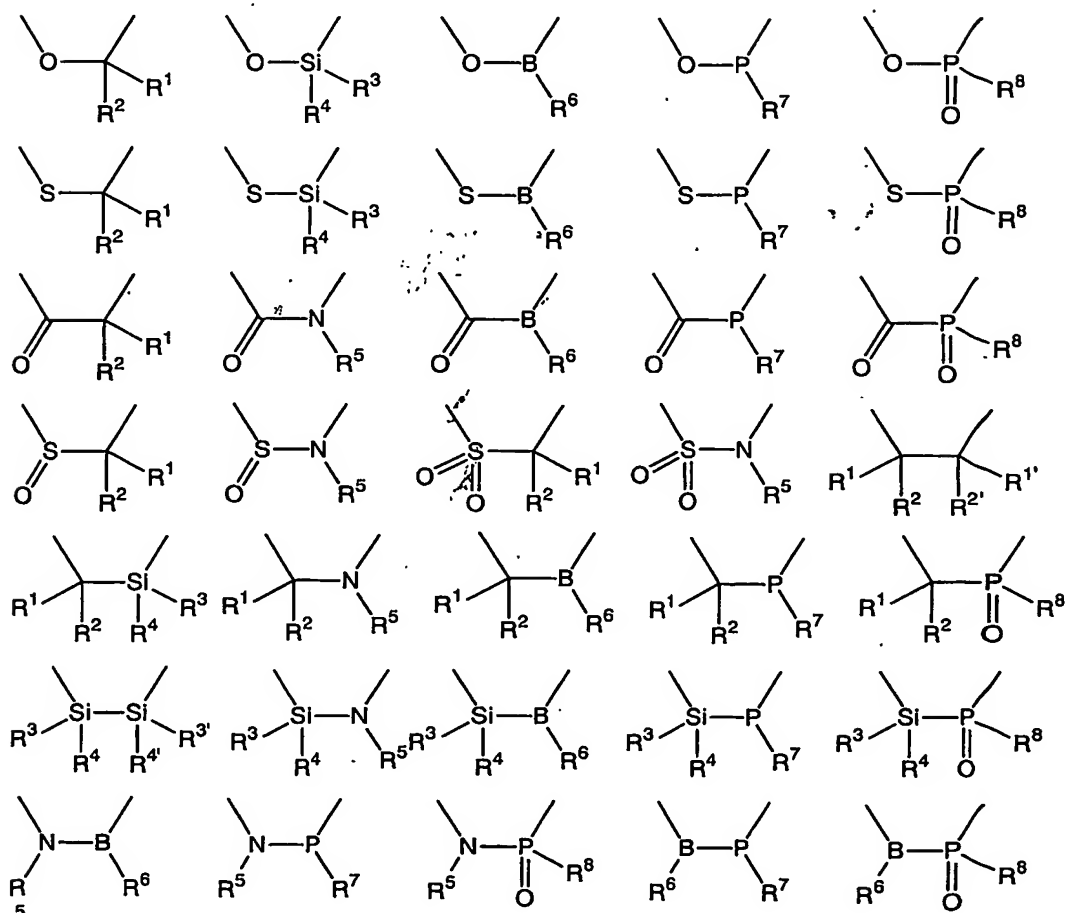




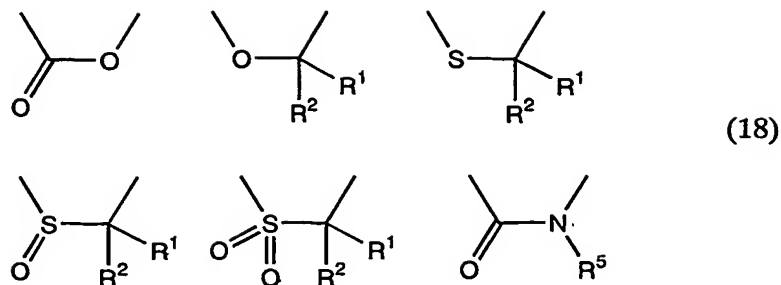
A¹ において、 $-Z^2-Z^3-$ としては、下記 (16)、(17)、(18) に例示の基が挙げられる。



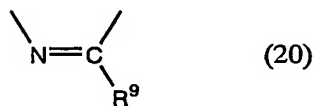
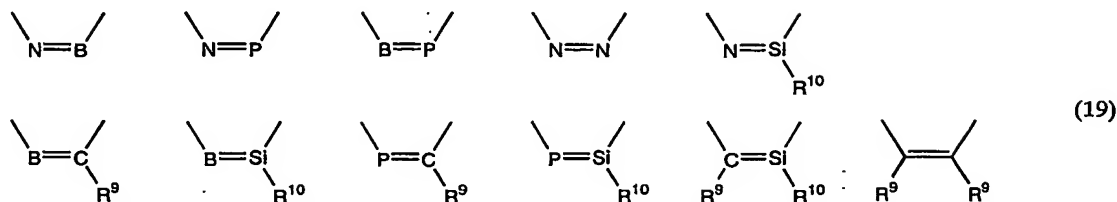
(16)



(17)



5 A^1 において、 $-Z^4 = Z^5 -$ としては、以下の(19)、(20)に例示の基が挙げられる。



10

また、式(1)および(2)中、 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 は、それぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、ビニル基、水酸基、アルキルオキシ基、アシルオキシ基、置換シリルオキシ基、アミノ基またはニトロ基を表し、式(1)における X^1 、 X^2 、 X^3 の少なくとも一つは、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基およびビニル基から選ばれ、式(2)における、 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 の少なくとも一つはハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスル

15

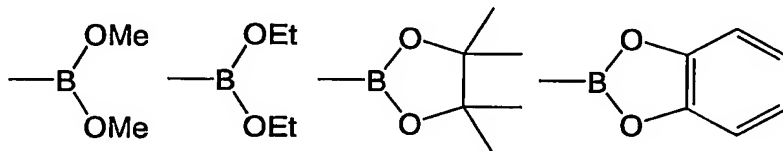
20

ホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ハウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基およびビニル基から選ばれる。

- ここに、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が例示され、好ましくは、塩素、臭素またはヨウ素である。

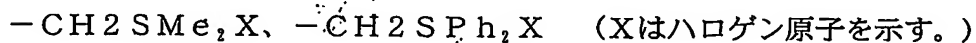
アルキルスルホネート基としては、メタンスルホネート基、エタンスルホネート基、トリフルオロメタンスルホネート基などが例示され、アリールスルホネート基としては、ベンゼンスルホネート基、p-トルエンスルホネート基などが例示され、アリールアルキルスルホネート基としては、ベンジルスルホネート基などが例示される。

- 10 ハウ酸エステル基としては、下記式で示される基が例示される。

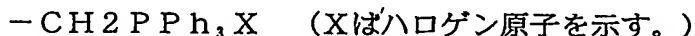


モノハロゲン化メチル基としては、フッ化メチル基、塩化メチル基、臭化メチル基、ヨウ化メチル基が例示される。

- 15 スルホニウムメチル基としては、下記式で示される基が例示される。



ホスホニウムメチル基としては、下記式で示される基が例示される。



ホスホネートメチル基としては、下記式で示される基が例示される。

- 20 $-CH_2PO(OR')_2$

(R' はアルキル基、アリール基またはアリールアルキル基を示す。)

- 上記式(1)または(2)で示される化合物が、縮合反応性官能基と縮合反応性官能基前駆体とを有する場合、縮合反応をおこなった後に縮合反応性官能基前駆体を官能基変換し、更に縮合反応をおこなうことにより位置選択的な置換基導入や重合反応をおこなうことができる。
- 25

なお、縮合反応性官能基としては、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、またはビニル基が挙げられ、縮合反応性官能基前駆体とは、官能基変換をおこなうことにより縮合反応性官能基に変換できる官能基を指し、具体的には、水酸基、アルキルオキシ基、アシルオキシ基、置換シリルオキシ基、アミノ基またはニトロ基が挙げられる。

また、縮合反応性官能基前駆体を縮合反応性官能基へと変換する方法としては、縮合反応性官能基前駆体が水酸基の場合、塩基の存在下、アルキルスルホン酸無水物または塩化アルキルスルホニルと反応させることによりアルキルスルホネート基へと変換することができる。同様にして対応するスルホン酸無水物または塩化スルホニルを用いることにより、アリールスルホネート、アリールアルキルスルホネート基へと変換することができる。

縮合反応性官能基前駆体がアルキルオキシ基の場合、三臭化ホウ素などを用いて水酸基へと変換した後に、上記の方法を用いてアルキルスルホネート基、アリールスルホネートまたはアリールアルキルスルホネート基へと変換することができる。

縮合反応性官能基前駆体がアシルオキシ基の場合、塩基性条件での加水分解または還元剤との反応で水酸基へと変換した後に、上記の方法を用いてアルキルスルホネート基、アリールスルホネートまたはアリールアルキルスルホネート基へと変換することができる。

縮合反応性官能基前駆体が置換シリルオキシ基の場合、酸性条件での加水分解、塩基性条件での加水分解、フッ化物イオンとの反応で水酸基へと変換した後に、上記の方法を用いてアルキルスルホネート基、アリールスルホネートまたはアリールアルキルスルホネート基へと変換することができる。

縮合反応性官能基前駆体がアミノ基の場合、Sandmeyer反応により、ハロゲン原子へと変換することができる。

縮合反応性官能基前駆体がニトロ基の場合、還元剤との反応でアミノ基へと変換した後に、上記の方法を用いてハロゲン原子へと変換することができる。

上記式 (1) または (2) で示される化合物が縮合反応性官能基と縮合反応性官能基前駆体とを有する場合、該化合物をポリマーにした時の発光強度の観点から、 A^1 が、O、C (R^1) (R^2)、N (R^5) または B (R^6) である場合が好ましい。

また、ポリマーにした時の発光強度の観点から、 $-Z^2-Z^3-$ のうち、 Z^2 と Z^3 が互いに異なるものまたは $-Z^4=Z^5-$ 表される場合も好ましい。具体的には、上記式 (16)、(17)、(18)、(19) または (20) に例示の基が挙げられる。

中でも、 A^1 が $O-C(=O)$ 、 $O-C(R^1)(R^2)$ 、 $S-C(R^1)(R^2)$ 、 $S(=O)-C(R^1)(R^2)$ 、 $SO_2-C(R^1)(R^2)$ 、 $N(R^5)-C(=O)$ または $N=C(R^9)$ である場合、より好ましい。具体的には、上記式 (18) および (20) に例示の基が挙げられる。

また、式 (1) における X^1 、 X^2 、 X^3 の全てが、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、ビニル基から選ばれる場合、式 (2) における X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 の全てがハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、ビニル基から選ばれる化合物である場合、直接重合に供すると分岐ポリマーを与えることから好ましい。

中でも、縮合反応の反応部位の制御が可能なことから、(1) 式において X^1 、 X^2 、 X^3 のうち少なくとも1つが他と異なる官能基である場合および (2) 式において X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 のうち少なくとも1つが他と異なる官能基である場合が好ましい。

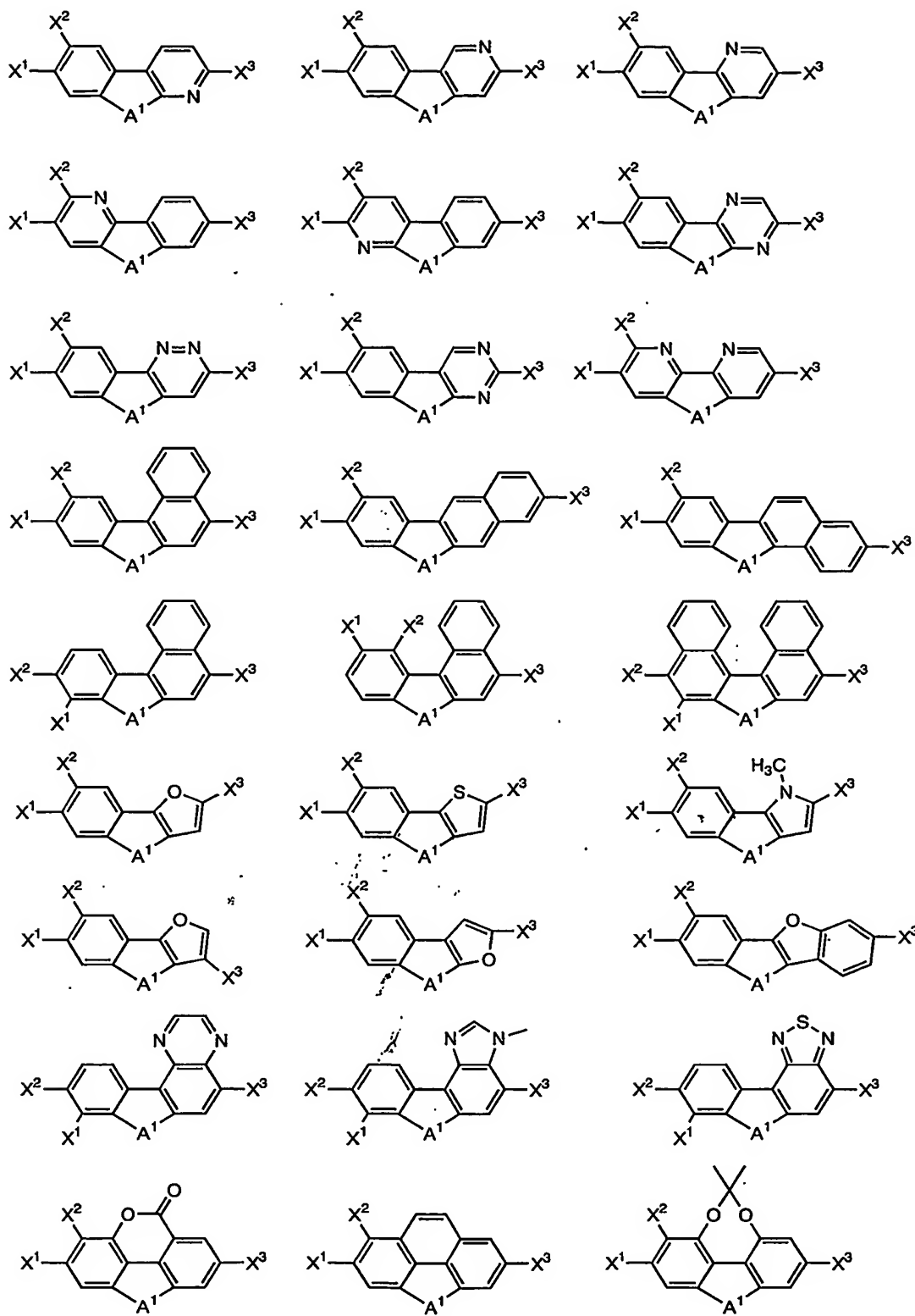
中でも、 X^1 、 X^2 、 X^3 のうち少なくとも1つがハロゲン原子でかつ、 X^1 、 X^2 、 X^3 のうち少なくとも1つがスルホネート基である場合が好ましい。ここでスルホネート基とはアルキルスルホネート基、アリールスルホネートまたはアリールアルキルスルホネート基を表す。

ポリマーにした時の発光強度の観点から、 A^1 が、O、S、S(=O) または SO_2 である場合が好ましく、ポリマーにした時の電荷輸送性の観点から、 A^1 が、C(R^1)(R^2)、Si(R^3)(R^4)、N(R^5)、B(R^6)、P(R^7) もしくは P(=O)(R^8) である場合が好ましい。

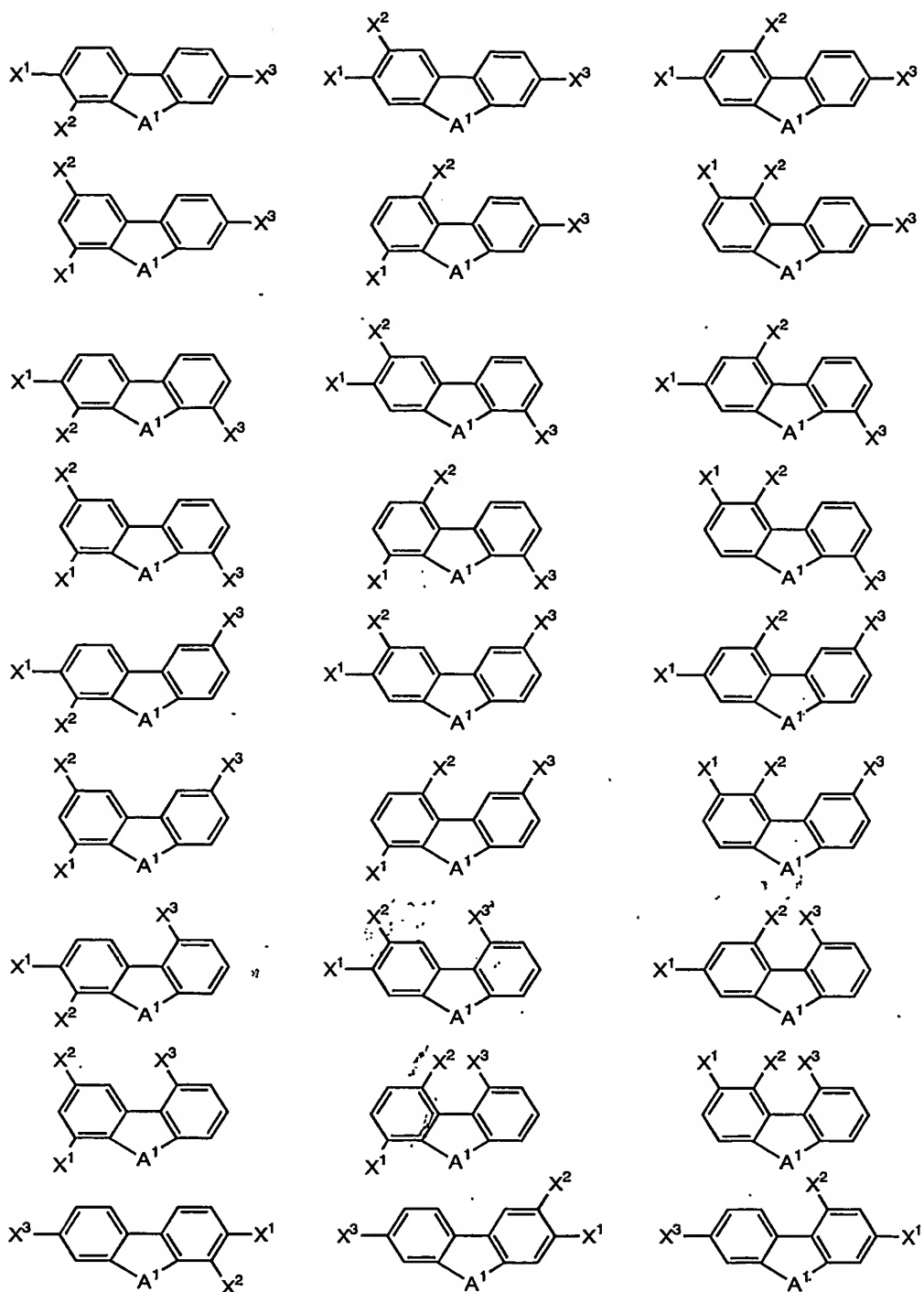
- 5 また、ポリマーにした時の発光強度の観点から、 $-Z^1-Z^3-$ または $-Z^4=Z^5$ ー表される場合も好ましい。具体的には、上記式(16)、(17)、(18)、(19) または (20) に例示の基が挙げられる。

- 中でも、 A^1 が O-C(=O)、O-C(R^1)(R^2)、S-C(R^1)(R^2)、S(=O)-C(R^1)(R^2)、 SO_2 -C(R^1)(R^2)、N(R^5)-C(=O) または N=C(R^9) である場合、より好ましい。具体的には、上記式(18) または (20) に例示の基が挙げられる。
- 10

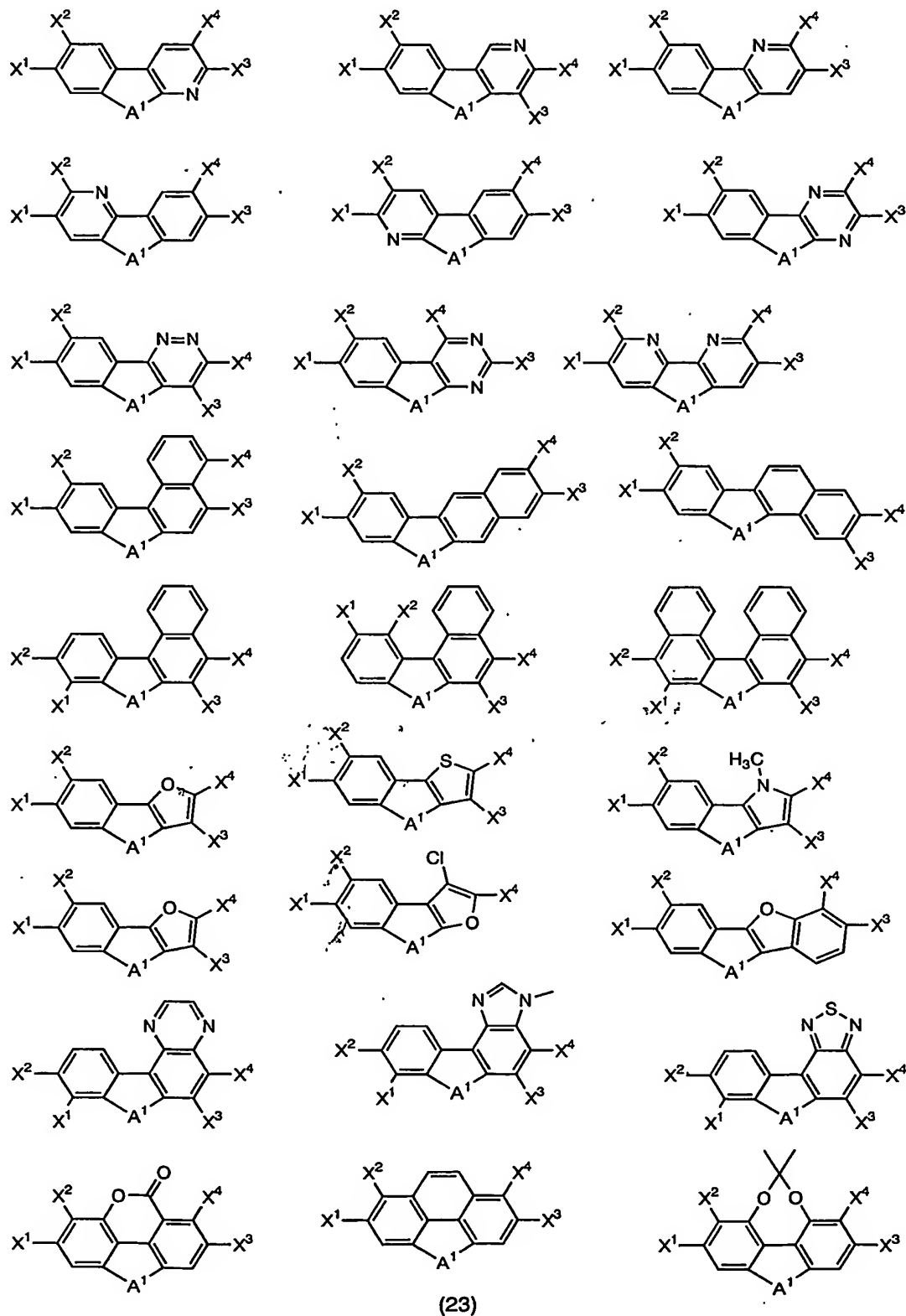
式(1)で示される化合物としては、下記(21)、(22)の化合物が例示される。

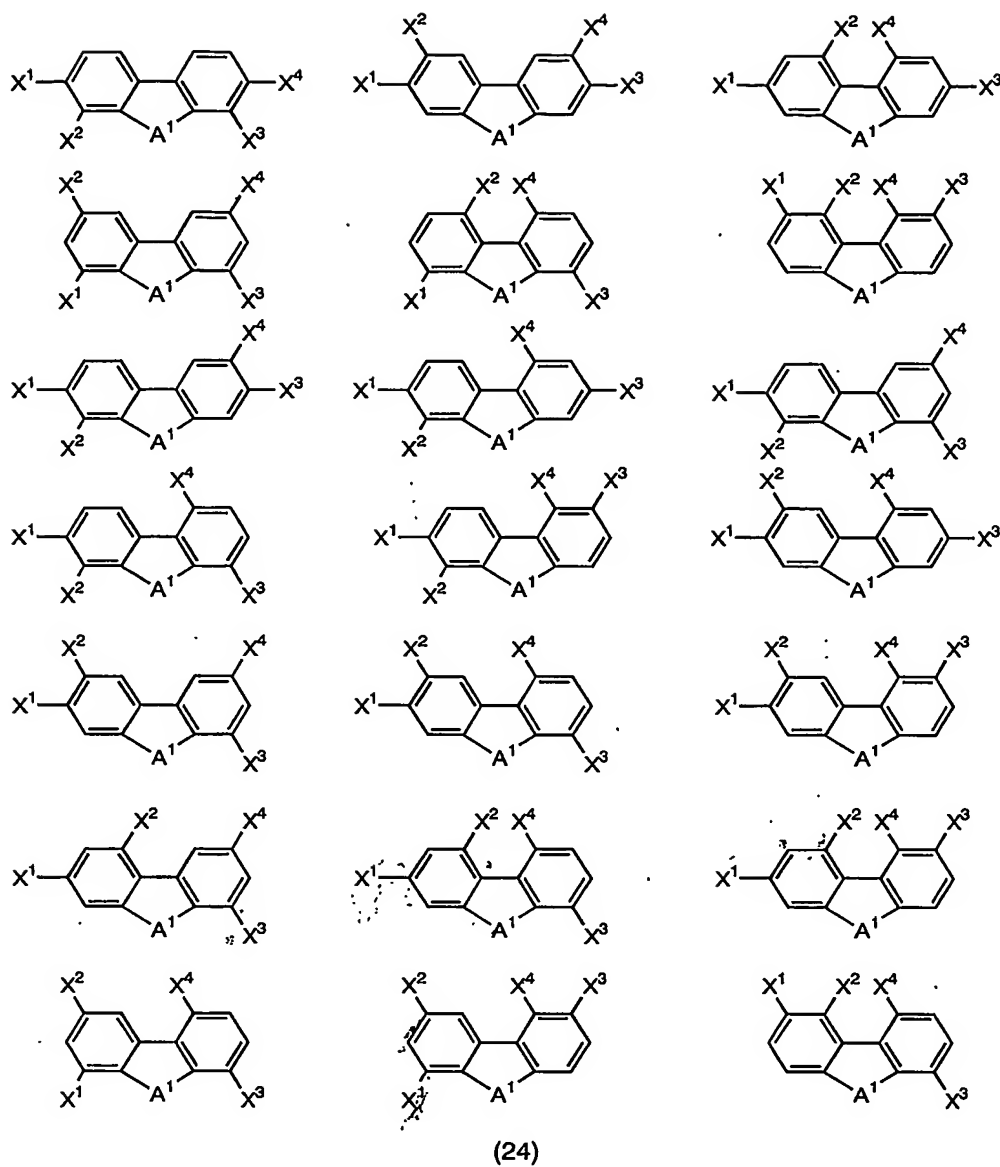


(21)



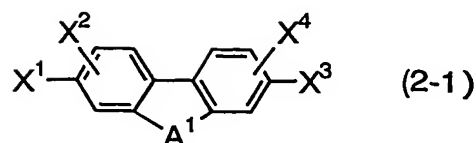
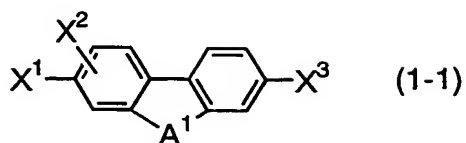
式(2)で示される化合物としては、下記(23)、(24)の化合物が例示される。





- 5 中でも、上記式(1)において Ar^1 および Ar^2 が芳香族炭化水素の場合、または上記式(2)において Ar^1 および Ar^3 が芳香族炭化水素の場合、化合物の安定性の観点から好ましい。

特に、下記式(1-1)または(2-1)で表される場合、化合物の安定性の観点から好ましい。

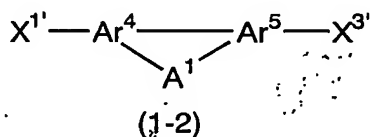


式中、 A^1 、 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 は上記と同じ。ベンゼン環上に置換基を有していてもよく、置換基が互いに結合して環を形成していてもよい。置換基としては、

5 アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基またはシアノ基が挙げられる。

10

(1) または (2) で示される化合物の合成法について述べる。



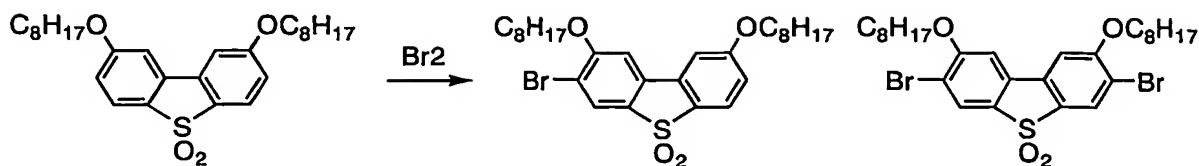
上記式 (1) または (2) で示される化合物は、上記式 (1-2) で示される化合物をハロゲン化する方法などにより製造することができる。 $X^{1'}$ および $X^{3'}$ はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基もしくはビニル基、またはハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基もしくはビニル基に変換可能な官能基を表す。中でも、 $X^{1'}$ および $X^{3'}$ は電子供与基が好ましい。

15

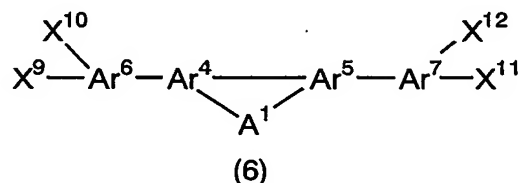
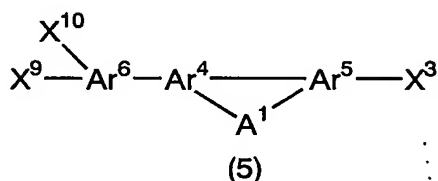
20

25

以下に合成法を例示する。



5 次に、式（５）または（６）で示される化合物について述べる。



式中、 A^1 および X^3 は、前記と同じ意味を表し、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 および Ar^7 は、それぞれ独立に 3 価の芳香族炭化水素基または 3 価の複素環基を表し、該 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 および Ar^7 は置換基を有していてもよく、 Ar^4 および Ar^5 が置換基を有する場合、それらが結合して環を形成していてもよい。

ここに、3 価の芳香族炭化水素基、3 価の複素環基、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 および Ar^7 が有していてもよい置換基等の定義、具体例等は、式（１）、（２）におけるそれらの定義、具体例等と同様である。

15 また、 X^9 、 X^{10} 、 X^{11} および X^{12} は、それぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスボニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、ビニル基、水酸基、アルキルオキシ基、アシルオキシ基、置換シリルオキシ基、アミノ基または
20 ニトロ基を表し、式（５）における X^9 、 X^{10} および X^3 の少なくとも一つが、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスボニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基およびビニル基から選ばれ、式（６）における、 X^9 、 X^{10} 、 X^{11} および X^{12} の少

なくとも一つは、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基およびビニル基から選ばれる。

- 5 ここに、 X^9 、 X^{10} 、 X^{11} および X^{12} における、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、アルキルオキシ基、アシルオキシ基、置換シリルオキシ基、の定義、具体例等は、式(1)、(2)におけるそれらの定義、具体例等
10 と同様である。

上記式(5)または(6)で示される化合物が、縮合反応性官能基と縮合反応性官能基前駆体とを有する場合、縮合反応をおこなった後に縮合反応性官能基前駆体を官能基変換し、更に縮合反応をおこなうことにより位置選択的な置換基導入や重合反応をおこなうことができる。

- 15 上記式(5)または(6)で示される化合物が、縮合反応性官能基と縮合反応性官能基前駆体とを有する場合、該化合物をポリマーにした時の発光強度の観点から、 A^1 が O、S、 $S(=O)$ 、 SO_2 または $Si(R^3)(R^4)$ 、 $N(R^5)$ である場合が好ましい。

- また、 $-Z^2-Z^3-$ または $-Z^4=Z^5-$ で表される場合も好ましい。具体的には
20 、上記式(16)、(17)、(18)、(19)または(20)に例示の基が挙げられる。

中でも、 A^1 が $O-C(=O)$ 、 $O-C(R^1)(R^2)$ 、 $N(R^5)-C(=O)$ または $N=C(R^9)$ である場合が好ましい。

- また、式(5)における X^1 、 X^2 および X^3 の全てが、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、ビニル基から
25 選ばれる場合、式(6)における X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 の全てがハロゲン原子、

アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、
 ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル
 基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基およ
 びビニル基から選ばれる場合、直接重合に供すると分岐ポリマーを与えることから好ま
 しい。

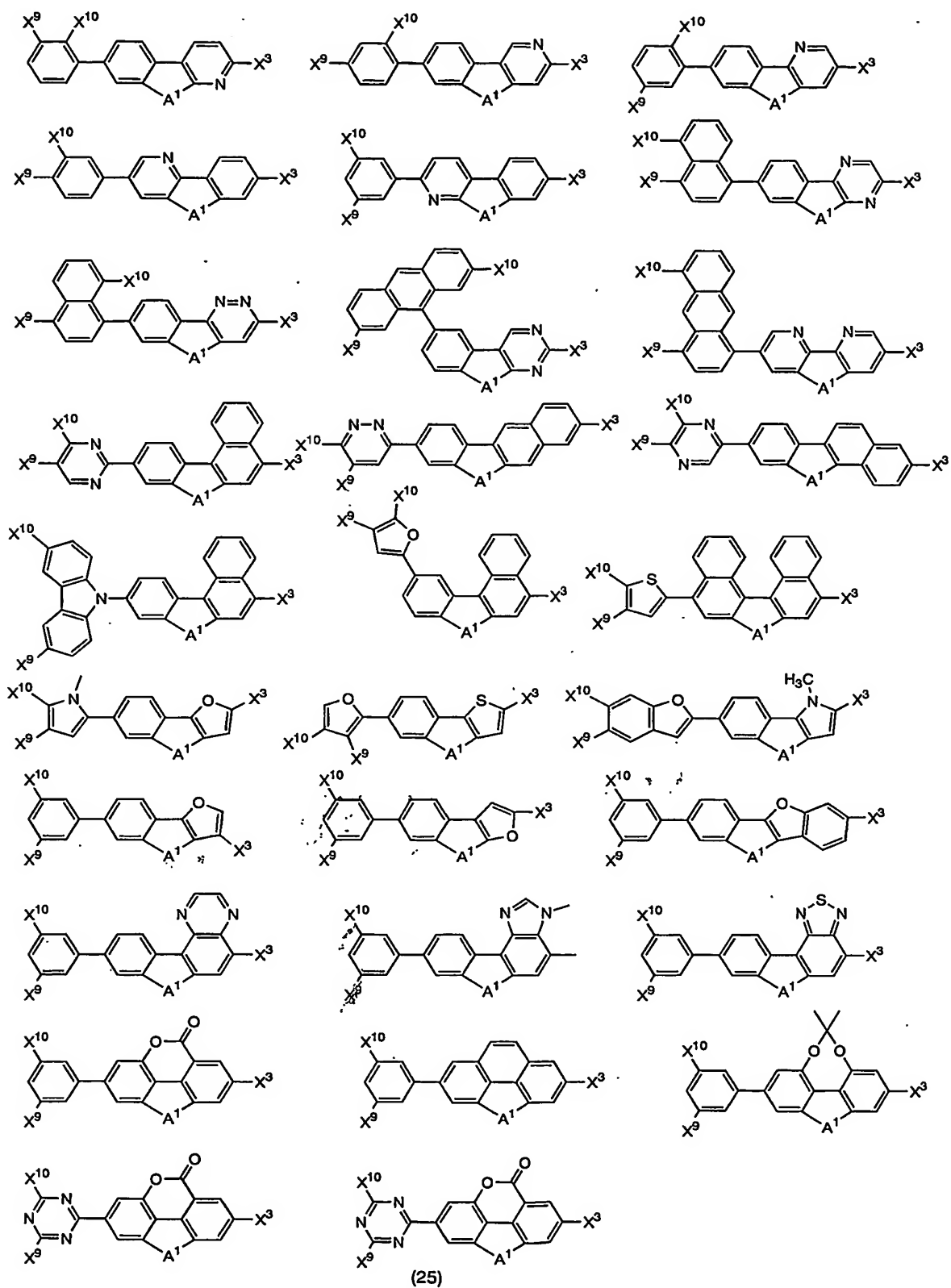
中でも、縮合反応の反応部位の制御が可能なことから、(5)式において X^9 、 X^9
 X^{10} のうち少なくとも1つが他と異なる官能基である場合および(6)式において
 X^9 、 X^{10} 、 X^{11} 、 X^{12} のうち少なくとも1つが他と異なる官能基である場合が
 好ましい。

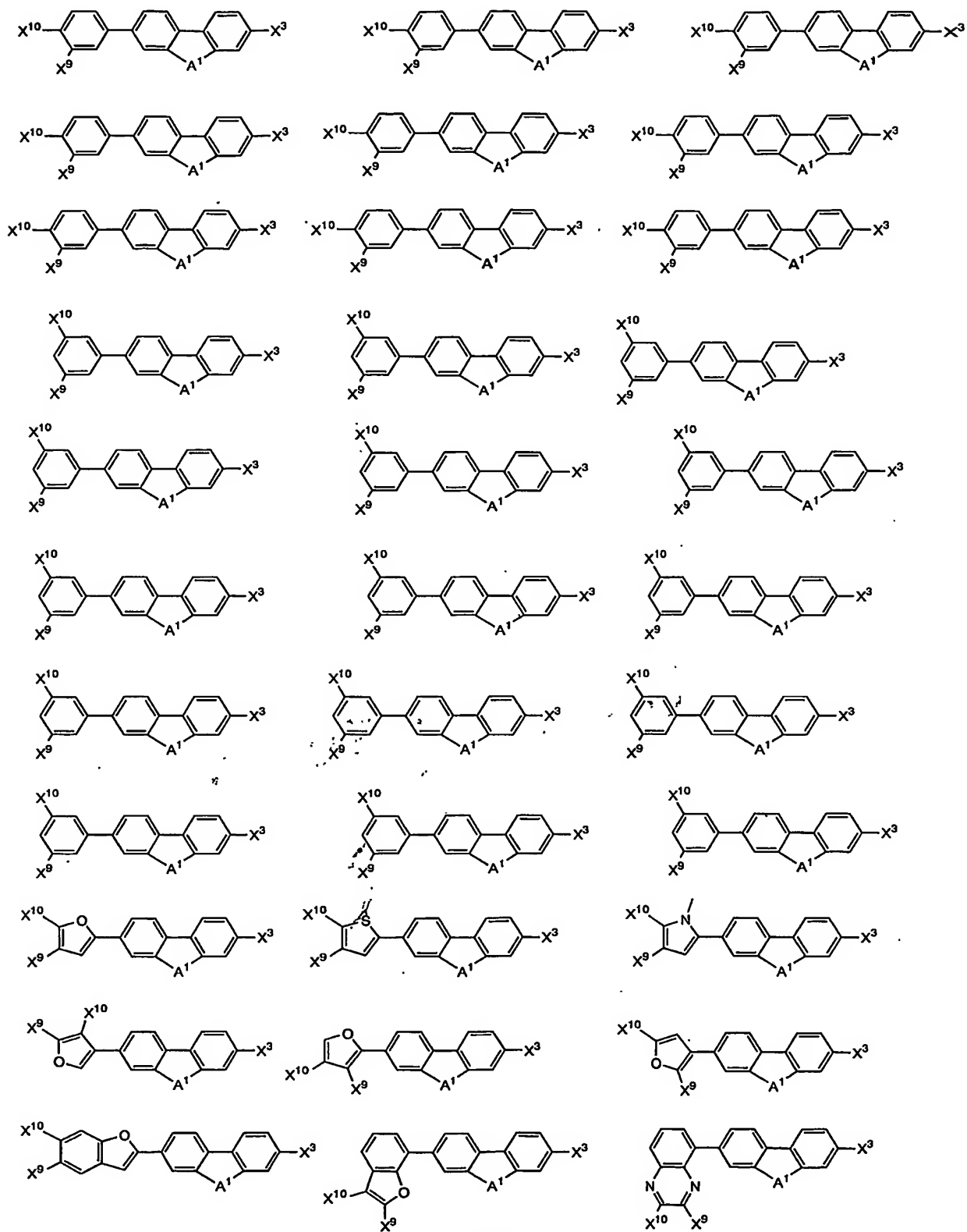
10 ポリマーにした時の発光強度の観点から A^1 がO、S、 $S(=O)$ 、 SO_2 またはS
 $i(R^3)(R^4)$ 、 $N(R^5)$ である場合が好ましい。

また、 $-Z^2-Z^3$ または $-Z^4=Z^5$ 表される場合も好ましい。具体的には、
 上記式(16)、(17)、(18)、(19)または(20)に例示の基が挙げられ
 る。

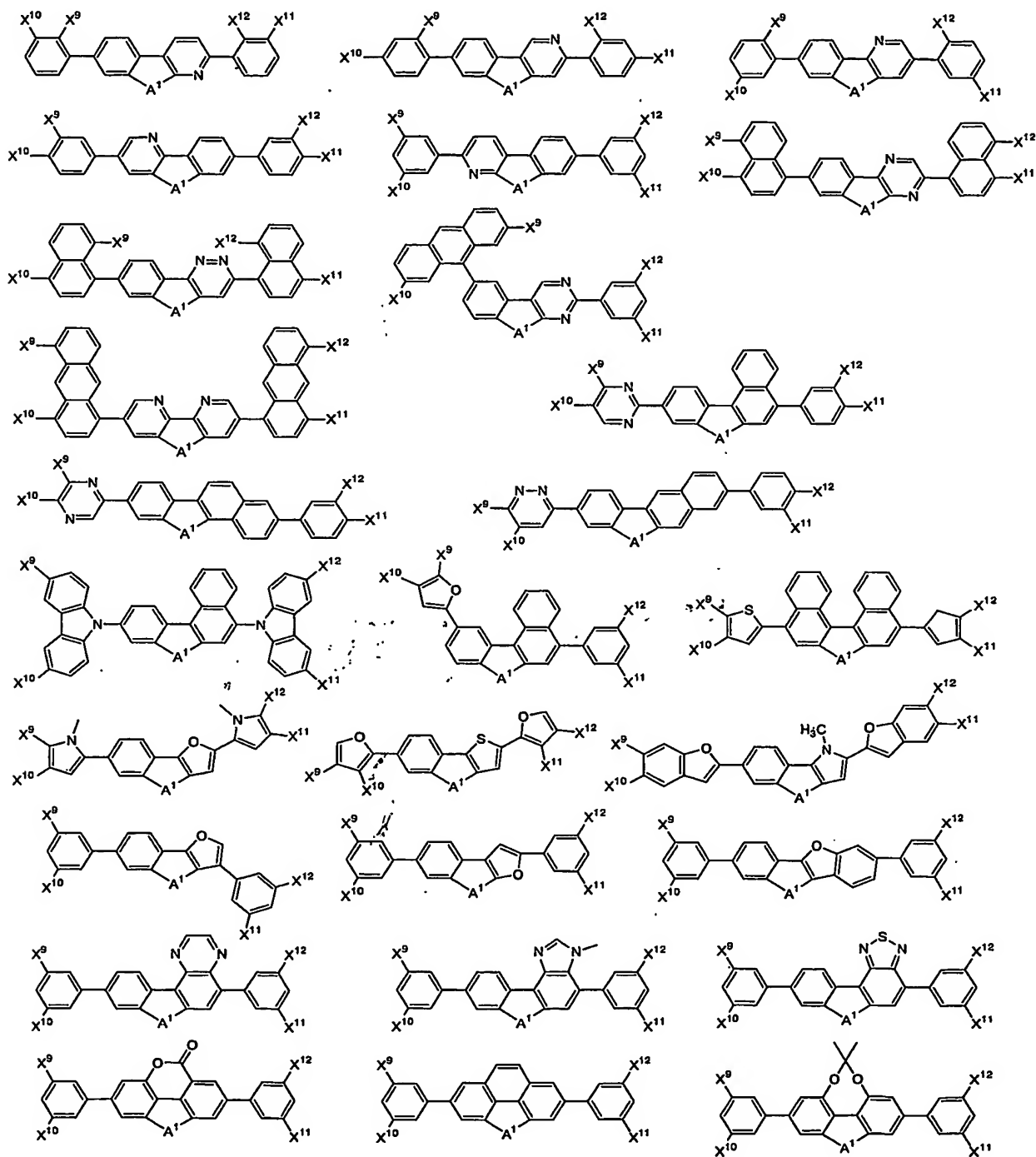
15 中でも、 A^1 が $O-C(=O)$ 、 $O-C(R^1)(R^2)$ 、 $N(R^5)-C(=O)$ ま
 たは $N=C(R^9)$ である場合が好ましい。

式(5)で示される化合物としては、下記(25)および(26)に例示の化合物が
 挙げられる。

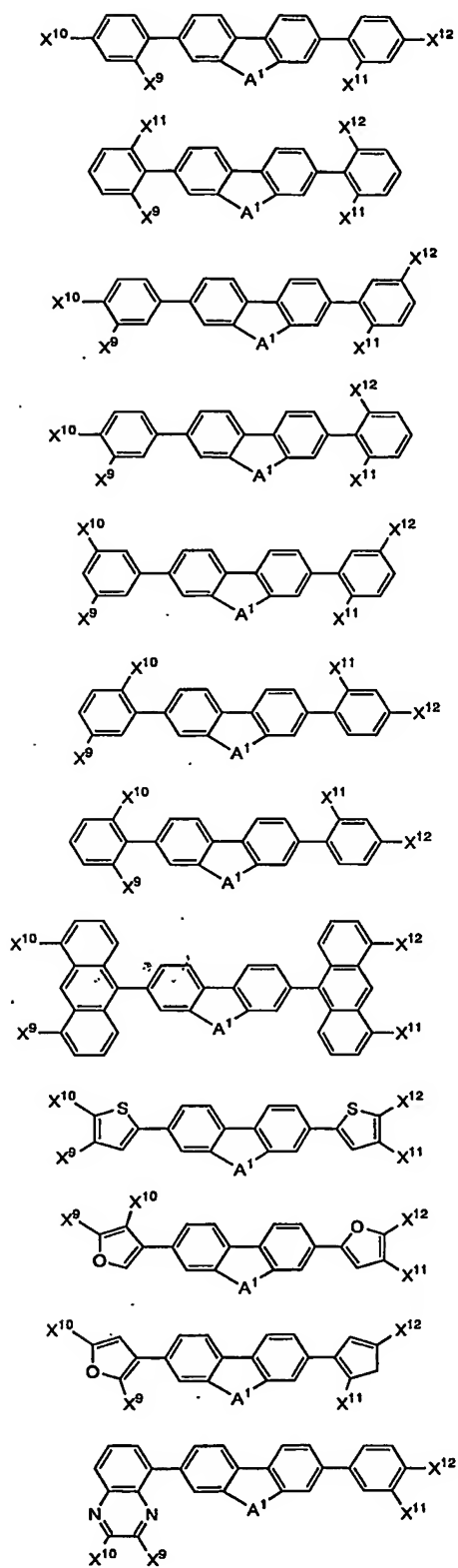
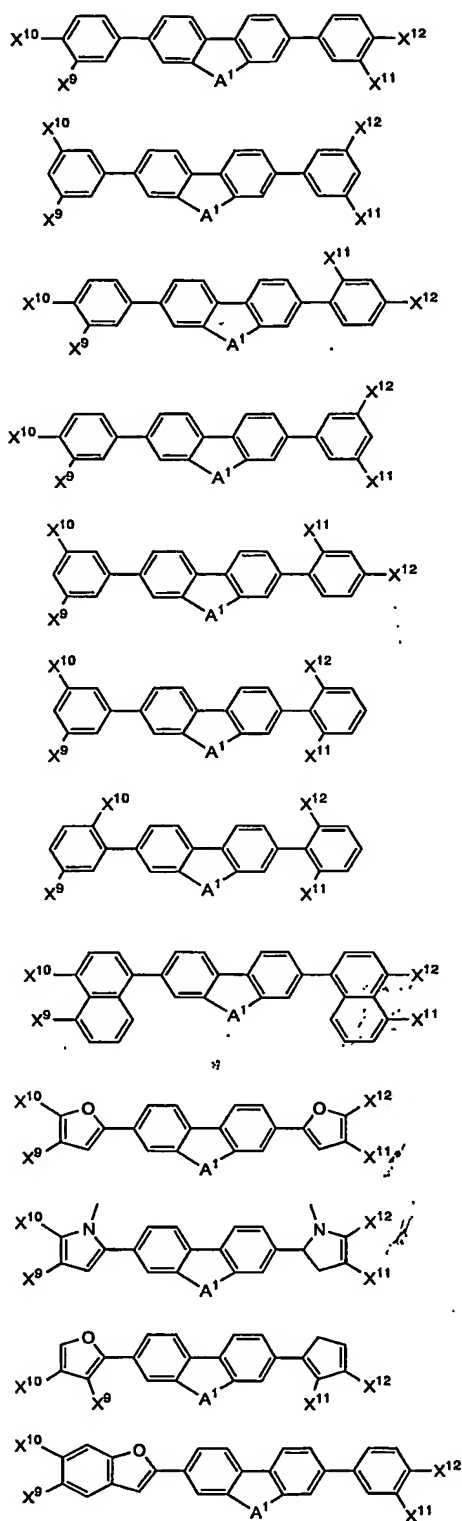




式（６）で示される化合物としては、下記（２７）および（２８）に例示の化合物が挙げられる。

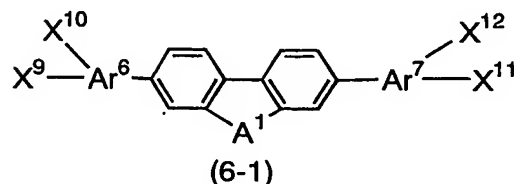
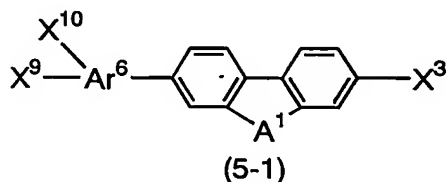


(27)



中でも、上記式 (5) または (6) において Ar^4 および Ar^5 が芳香族炭化水素の場合、化合物の安定性の観点から好ましい。

特に、下記式 (5-1) または (6-1) で表される場合、化合物の安定性の観点から好ましい。

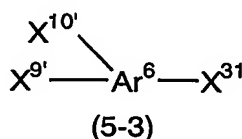
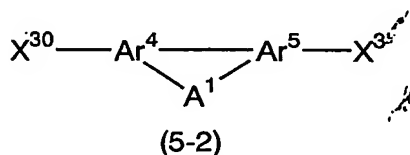


5

式中、 Ar^6 、 Ar^7 、 A^1 、 X^3 、 X^9 、 X^{10} 、 X^{11} および X^{12} は上記と同じ。ベンゼン環上に置換基を有していてもよく、置換基が互いに結合して環を形成していてもよい。置換基としては、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基またはシアノ基が挙げられる。

10

次に (5) 式で表される化合物の合成法について述べる。



上記式 (5) で示される化合物は、上記式 (5-2) で示される化合物と (5-3)

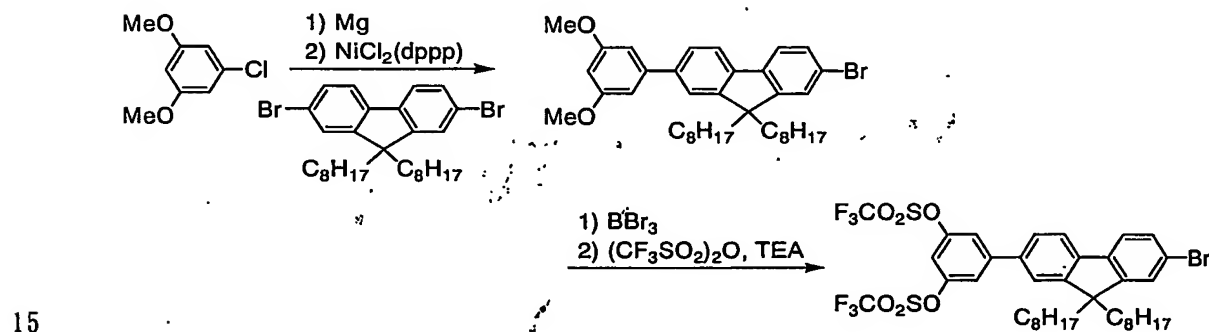
20

で示される化合物 1 当量をクロスカップリングさせた後に、 $X^{3'}$ 、 $X^{9'}$ および $X^{10'}$ をそれぞれ X^3 、 X^9 および X^{10} へと変換する方法などにより製造することができる。式中、 A^1 、 Ar^4 、 Ar^5 および Ar^6 は、上記と同じ意味を表す。 $X^{3'}$ 、 $X^{9'}$ および $X^{10'}$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホ

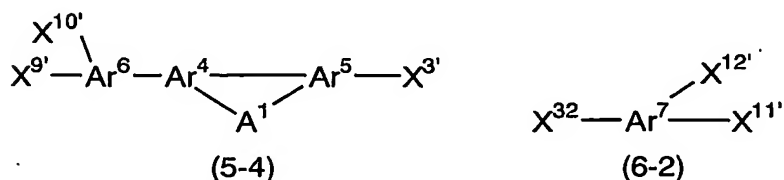
25

スホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基もしくはビニル基、またはハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基
 5 基もしくはビニル基に変換可能な官能基を表す。 $X^{3'}$ および $X^{3''}$ は、それぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、トリアルキルスズ基、ホウ酸エステル基または $-B(OH)_2$ を表す。

クロスカップリングの方法としては、Suzukiカップリング、Grignard
 10 カップリング、Stilleカップリングなどが例示される。 X^9 および X^{10} に変換可能な官能基としては、例えば、水酸基、アルキルオキシ基、アシルオキシ基、置換シリルオキシ基、アミノ基またはニトロ基などが例示される。官能基変換の方法としては、上記の通りである。以下に合成法を例示する。

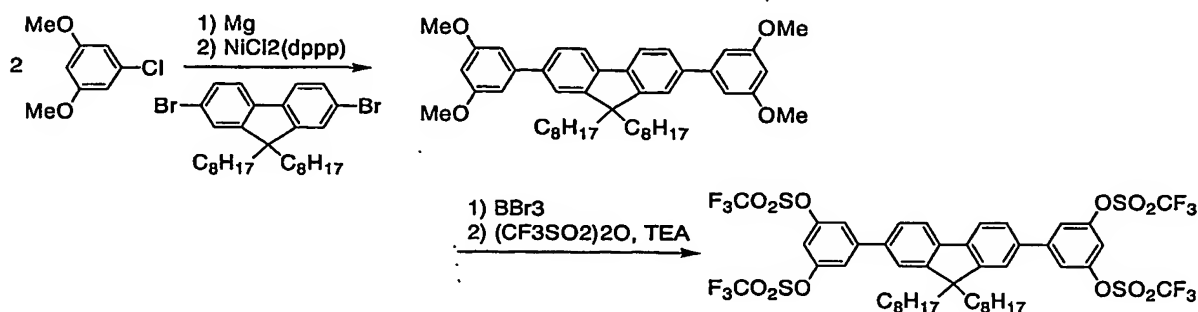


次に(6)式で表される化合物の合成法について述べる。



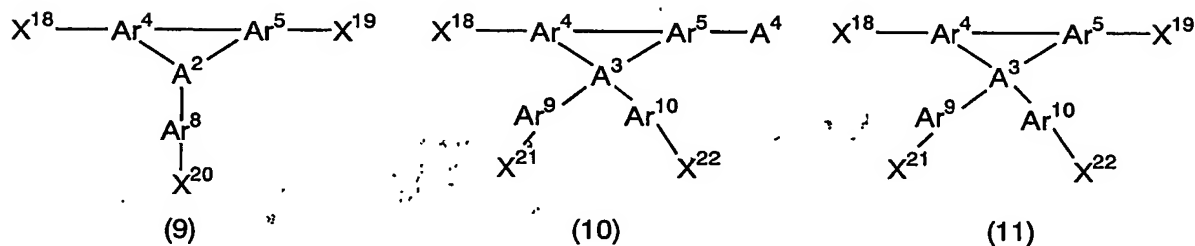
上記式(6)で示される化合物は、例えば上記式(5-4)で示される化合物と(6-2)で示される化合物をクロスカップリングさせた後に、 $X^{9'}$ 、 $X^{10'}$ 、 $X^{11'}$

およびX¹²をそれぞれX⁹、X¹⁰、X¹¹およびX¹²へと変換する方法などにより製造することができる。クロスカップリングの方法としては、上記と同じ方法が挙げられる。また、(6)で示される化合物は、(5-2)で示される化合物と(5-3)で示される化合物2当量とを反応させた後にX⁹およびX¹⁰をそれぞれX⁹およびX¹⁰に変換する方法などによっても製造することができる。



次に、式(9)、(10)または(11)で示される化合物について述べる。

10



式中、Ar⁴およびAr⁵は、前記と同じ意味を表し、Ar⁸、Ar⁹およびAr¹⁰はそれぞれ独立にアリーレン基または2価の複素環基を表し、該Ar⁴、Ar⁵、Ar⁸、Ar⁹およびAr¹⁰は置換基を有していてもよく、Ar⁴およびAr⁵が置換基を有する場合、それらが結合して環を形成していてもよく、Ar⁹およびAr¹⁰が置換基を有する場合、それらが結合して環を形成していてもよく、Ar⁹およびAr¹⁰が直接結合して環を形成していてもよい。

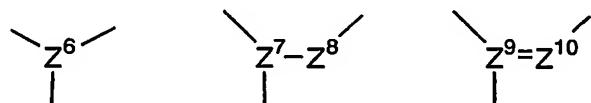
ここにアリーレン基とは、芳香族炭化水素化合物から2つの水素原子を除いた残りの原子団をいい、通常炭素数6~60、好ましくは6~20である。なお、芳香族炭化水素基に置換基を有していてもよいが、芳香族炭化水素基の炭素数には置換基の炭素数は含まれない。芳香族炭化水素化合物、置換基については、前記式(1)における3価の

芳香族炭化水素基について例示の化合物、基が例示される。

2 価の複素環基とは、複素環化合物から 2 つの水素原子を除いた残りの原子団をいい、通常炭素数 3 ～ 60、好ましくは 3 ～ 20 である。なお、複素環基上に置換基を有していてもよい。複素環化合物、該置換基としては、前記式 (1) における 3 価の複素環

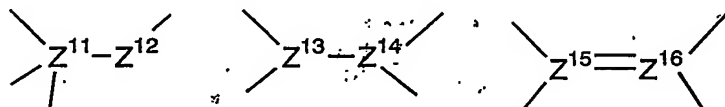
5 基について例示の化合物、基が例示される。

式中、 A^2 は、下記式のいずれかで表される。



式中、 Z^6 は B、P または P (=O) を表し、 Z^7 は C (R^9)、Si (R^{10})、N、B、P または P (=O) を表し、 Z^8 は O、S、C (=O)、S (=O)、SO₂、C (R^1) (R^2)、Si (R^3) (R^4)、N (R^5)、B (R^6)、P (R^7) または P (=O) (R^8) を表し、 Z^9 は C または Si を表し、 Z^{10} は N、B、P、C (R^9) または Si (R^{10}) を表す。(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は前記と同じ意味を表す。)

A^3 は、下記式のいずれかで表される。



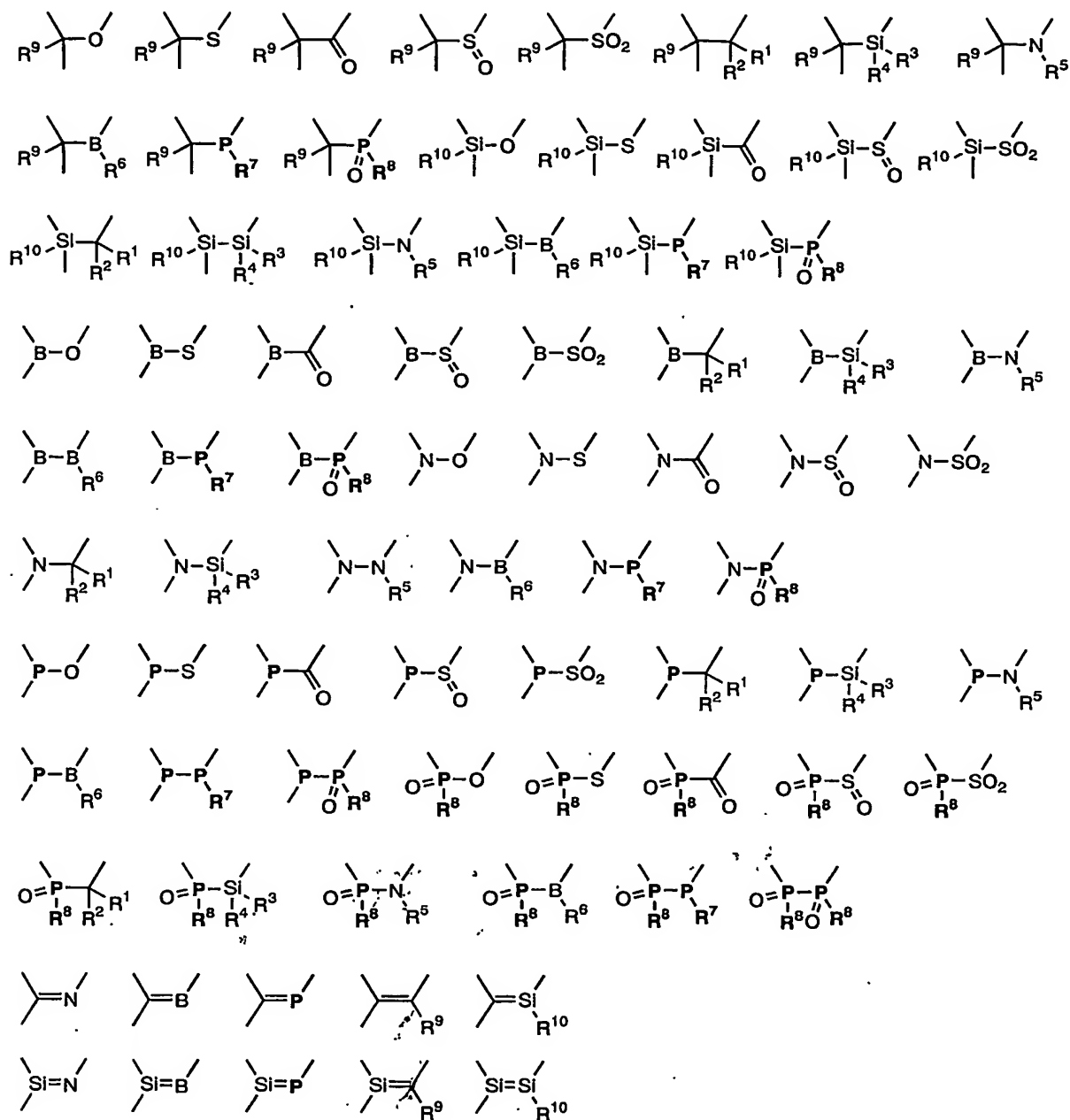
式中、 Z^{11} は C または Si を表し、 Z^{12} は O、S、C (=O)、S (=O)、SO₂、C (R^1) (R^2)、Si (R^3) (R^4)、N (R^5)、B (R^6)、P (R^7) もしくは P (=O) (R^8) を表し、 Z^{13} および Z^{14} はそれぞれ独立に C (R^9)、Si (R^{10})、B、N、P または P (=O) を表す。 Z^{15} および Z^{16} はそれぞれ独立に C または Si を表す。(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は前記と同じ意味を表す。)

A^4 は、水素原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、置換アミノ基、置換シリル基、1 価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基またはアリールエチニ

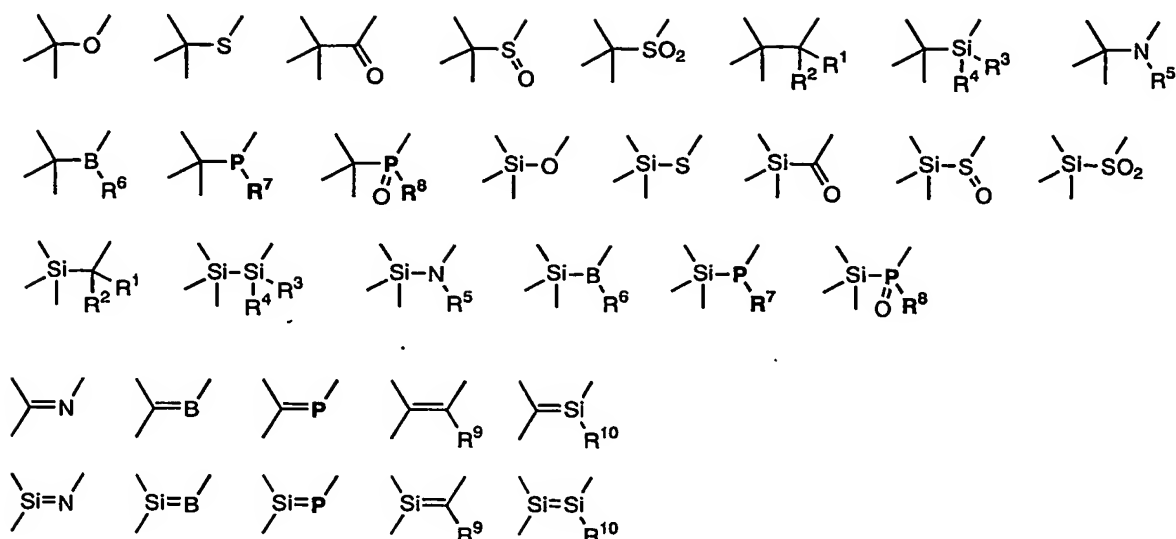
ル基を表す。ただし、式(9)において Ar^6 と A^2 は Ar^4 環の互いに隣接する原子に結合し、 Ar^4 と A^2 は Ar^5 環の互いに隣接する原子に結合する。

式中、 X^{18} 、 X^{19} 、 X^{20} 、 X^{21} および X^{22} は、それぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、
5 ト基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、ビニル基、水酸基、アルキルオキシ基、アシルオキシ基、置換シリルオキシ基、アミノ基またはニトロ基を表し、式(9)における X^{18} 、 X^{19} および X^{20} の少なくとも一つはハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリール
10 アルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、およびビニル基から選ばれ、式(10)における X^{18} 、 X^{21} および X^{22} の少なくとも一つはハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、
15 モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、およびビニル基から選ばれ、式(11)における X^{18} 、 X^{19} 、 X^{21} および X^{22} の少なくとも一つは、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、
20 ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、およびビニル基から選ばれる。

A^2 で表される基としては、具体的には以下に例示の基が挙げられる。



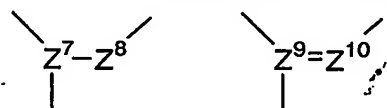
A³ で表される基としては、具体的には以下に例示の基が挙げられる。



上記式（９）、（１０）または（１１）で示される化合物が、縮合反応性官能基と縮合反応性官能基前駆体とを有する場合、縮合反応をおこなった後に縮合反応性官能基前駆体を官能基変換し、更に縮合反応をおこなうことにより位置選択的な置換基導入や重合反応をおこなうことができる。

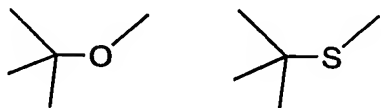
上記式（９）、（１０）または（１１）で示される化合物が、縮合反応性官能基と縮合反応性官能基前駆体とを有する場合、該化合物をポリマーにした時の発光強度の観点から、 A^2 が B、P または $P(=O)$ である場合が好ましい。

また、 A^2 が下記式で表される場合も好ましい。



式中、 Z^7 、 Z^8 、 Z^9 および Z^{10} は上記と同じ意味を表す。

上記式（１０）または（１１）で示される化合物は、ポリマーにした時の発光強度の観点から、 A^3 が下記に示す４価の基である場合が好ましい。



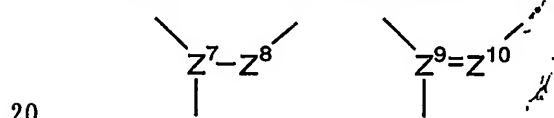
また、式（９）における X^{18} 、 X^{19} および X^{20} の全てがハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホ

スホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、ビニル基から選ばれる場合、式(10)における X^{18} 、 X^{21} および X^{22} の全てがハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、ビニル基から選ばれる場合、式(11)における X^{18} 、 X^{19} 、 X^{21} および X^{22} の全てが、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、ビニル基から選ばれる場合、直接重合に供すると分岐ポリマーを与えることから好ましい。

中でも、縮合反応の反応部位の制御が可能なことから、(9)式において X^{18} 、 X^{19} 、 X^{20} のうち少なくとも1つが他と異なる官能基である場合、(10)式において X^{18} 、 X^{21} 、 X^{22} のうち少なくとも1つが他と異なる官能基である場合および(11)式において X^{18} 、 X^{19} 、 X^{21} 、 X^{22} のうち少なくとも1つが他と異なる官能基である場合が好ましい。

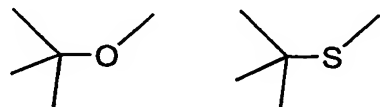
ポリマーにした時の発光強度の観点から、 A^2 がB、PまたはP(=O)である場合が好ましい。

また、 A^2 が下記式で表される場合も好ましい。

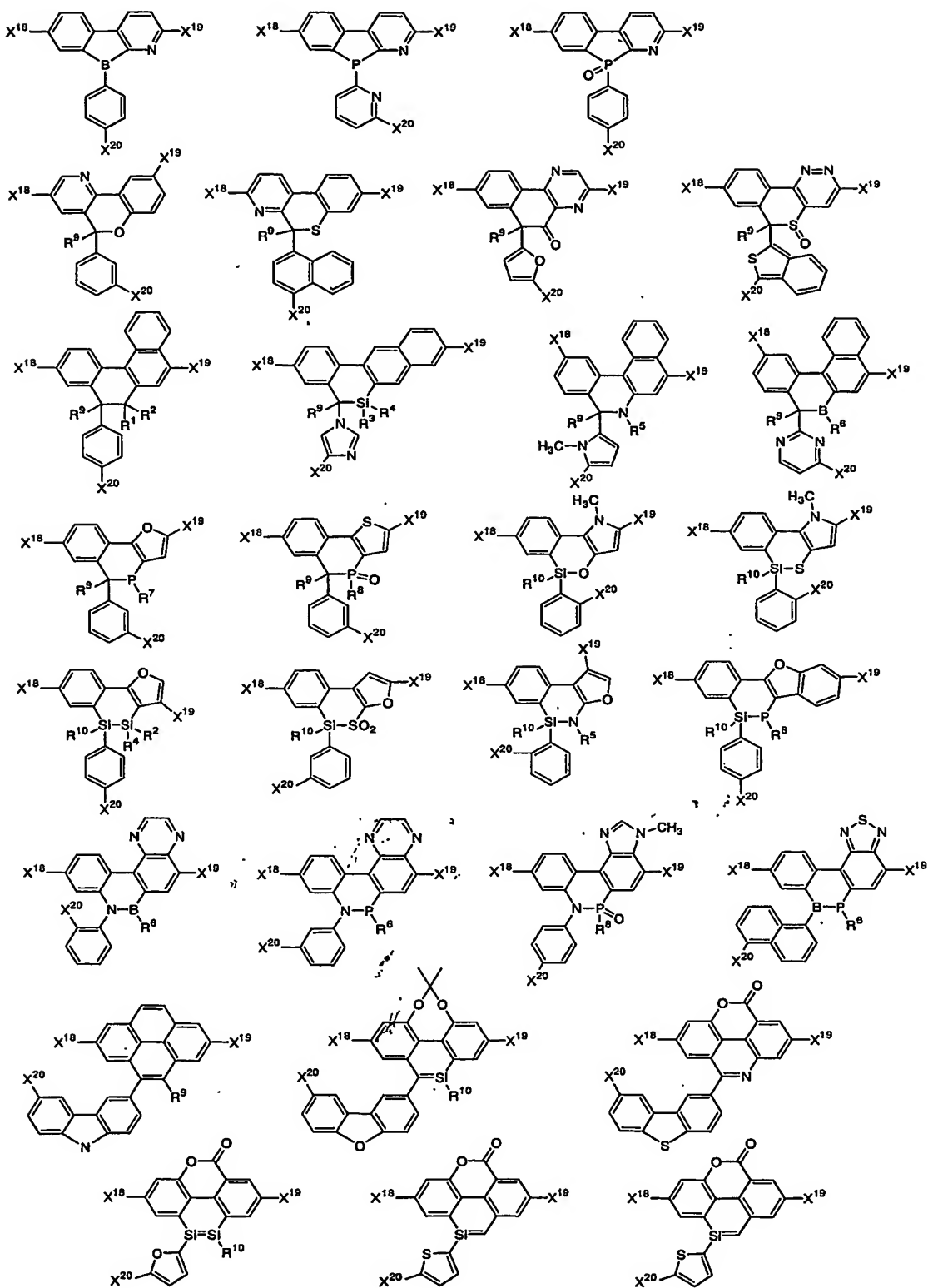


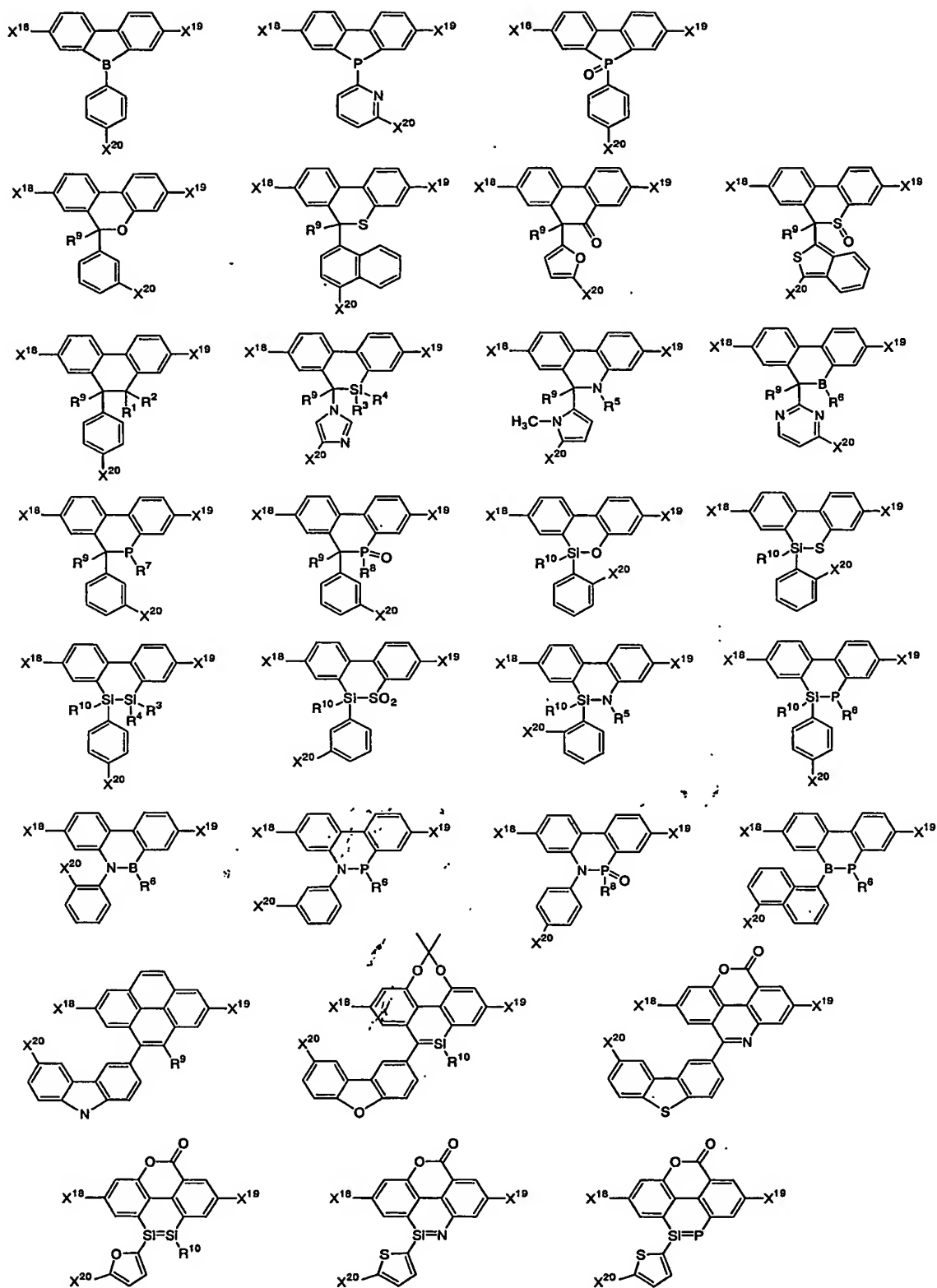
式中、 Z^7 、 Z^8 、 Z^9 および Z^{10} は上記と同じ意味を表す。

上記式(10)または(11)で示される化合物は、ポリマーにした時の発光強度の観点から、 A^3 が下記に示す4価の基である場合が好ましい。



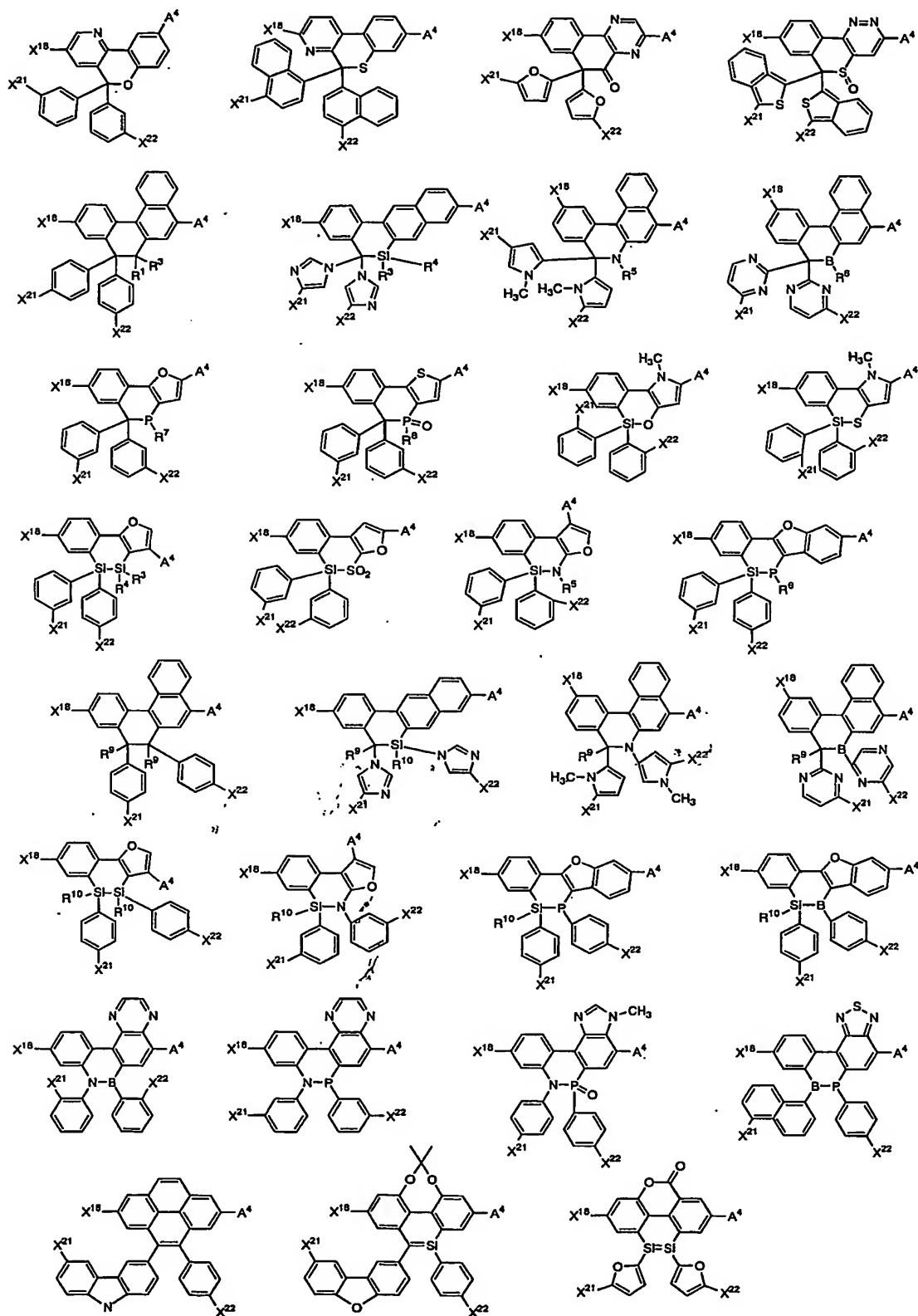
25 式(9)で示される化合物としては、下記(29)および(30)に例示の化合物が挙げられる。

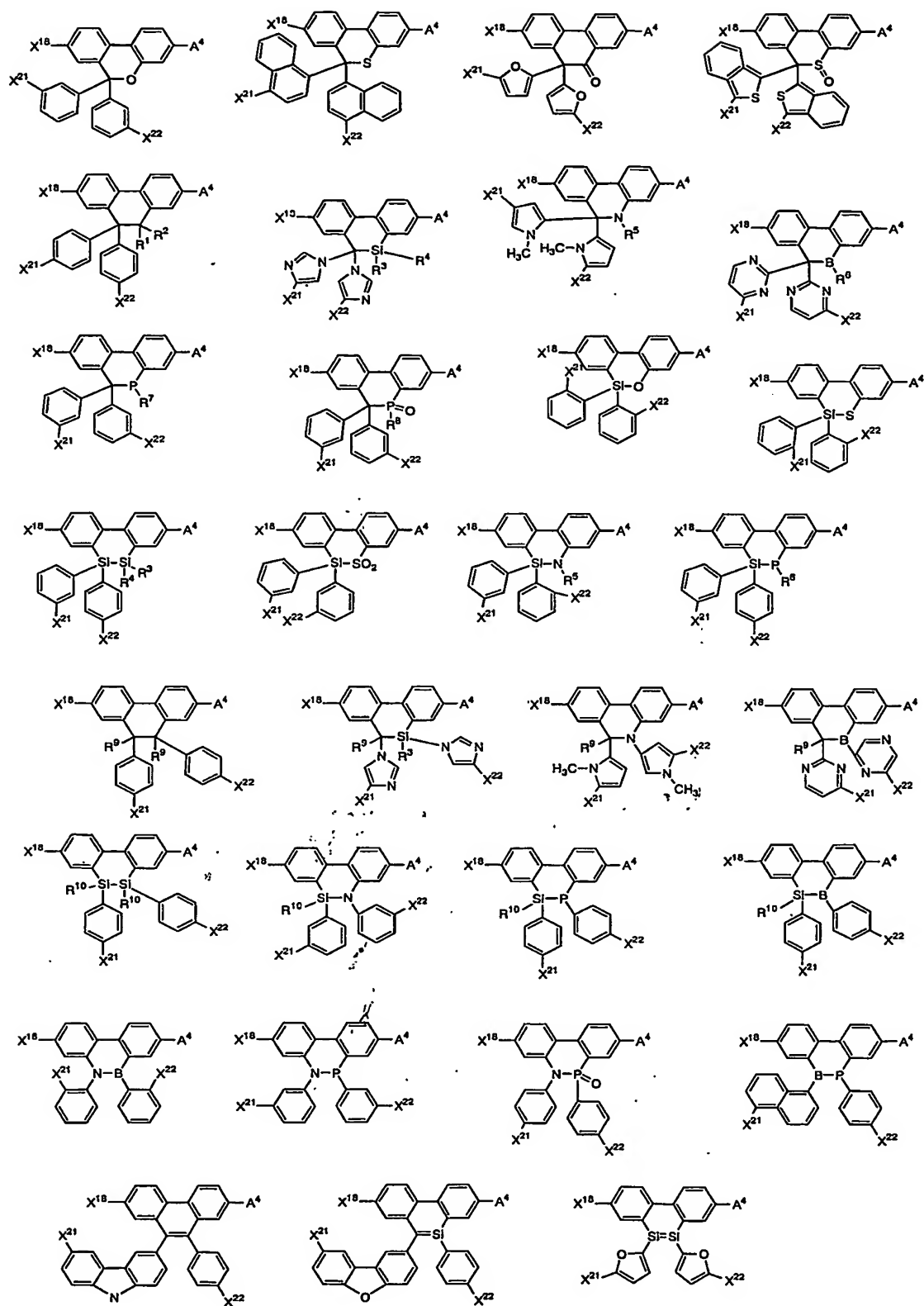




式(10)で示される化合物としては、下記(31)および(32)に例示の化合物

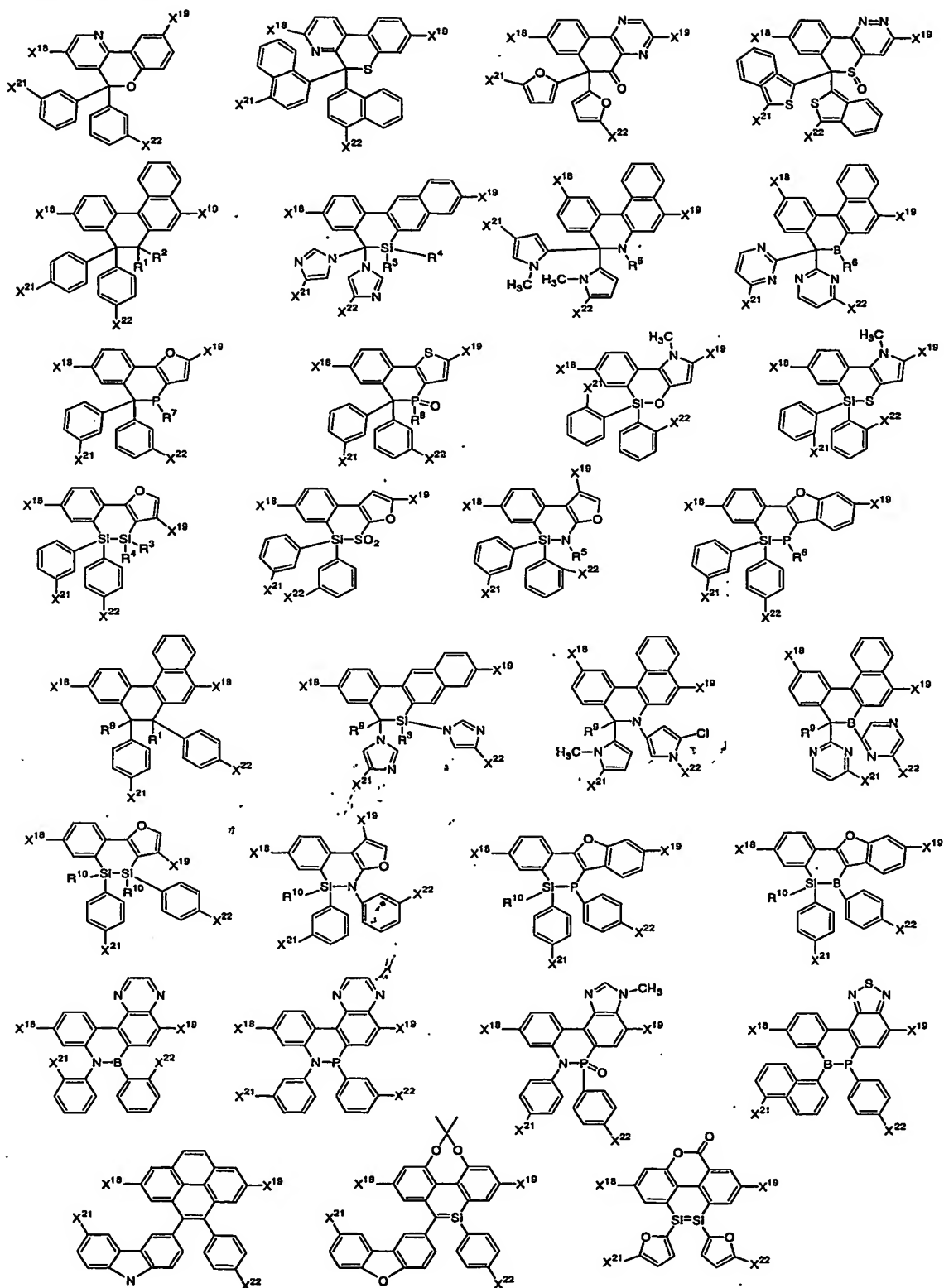
が挙げられる。

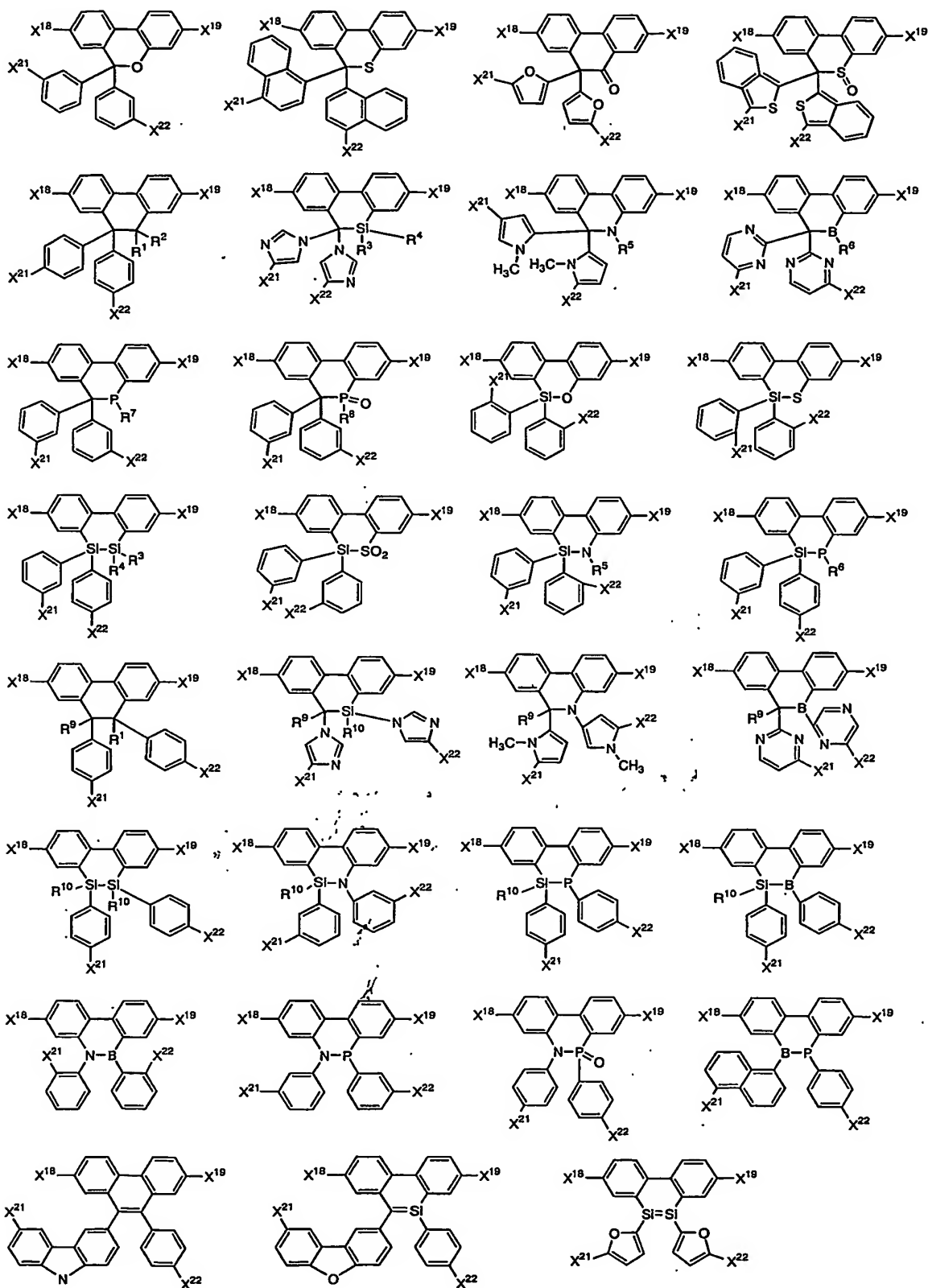




式(11)で示される化合物としては、下記(33)および(34)に例示の化合物

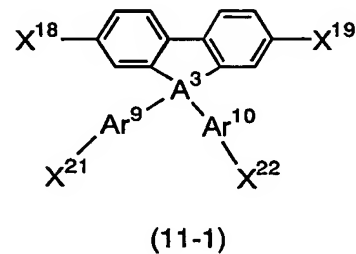
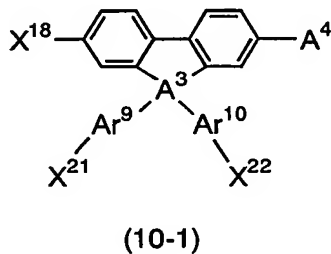
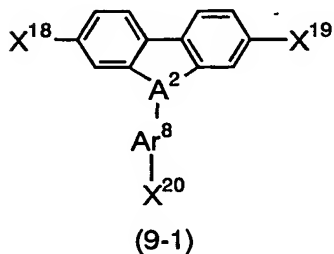
が挙げられる。





中でも、上記式(9)、(10)または(11)において Ar^4 および Ar^5 が芳香族炭化水素の場合、化合物の安定性の観点から好ましい。

特に、下記式(9-1)、(10-1)または(11-1)で表される場合、化合物の安定性の観点から好ましい。



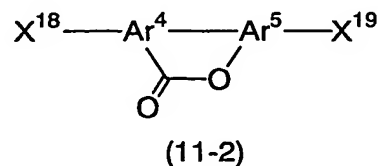
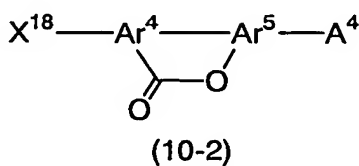
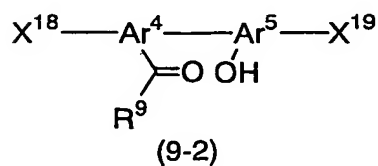
式中、 Ar^8 、 Ar^9 、 Ar^{10} 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 X^{18} 、 X^{19} 、 X^{20} 、 X^{21} および X^{22} は上記と同じ。ベンゼン環上に置換基を有していてもよく、置換基が互いに結合して環を形成していてもよい。置換基としては、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基またはシアノ基が挙げられる。

10

15

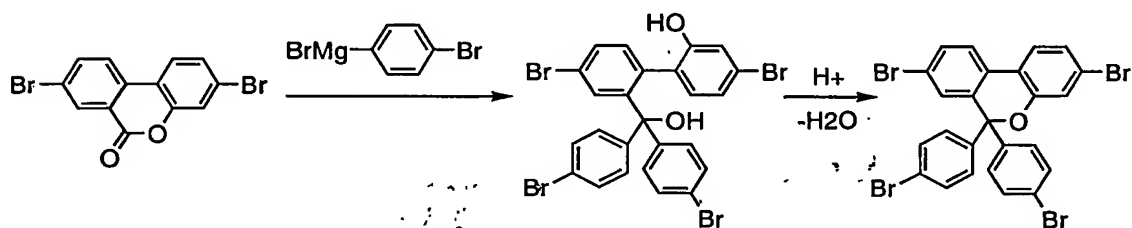
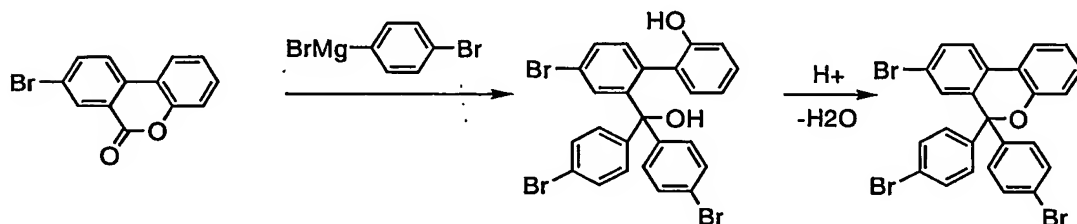
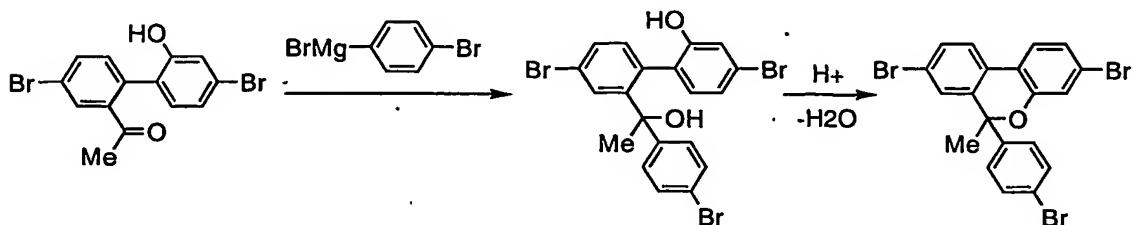
次に上記式(9)、(10)または(11)で表される化合物の製造方法について述べる。

20

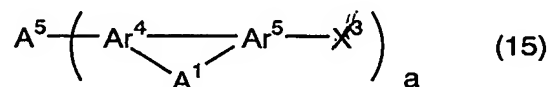


上記式(9)、(10)または(11)で示される化合物は、例えば対応する有機リチ

ウム試薬または Grignard 試薬と上記式 (9-2)、(10-2) または (11-2) とそれぞれ反応させた後、酸触媒存在下に反応させる方法などにより製造することができる。以下に製造方法を例示する。



次に、式 (15) で示される化合物について述べる。



式中、 Ar^4 、 Ar^5 、 A^1 および X^3 は、前記と同じ意味を表す。 A^5 は、ホウ素原子、アルミニウム原子、ガリウム原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、窒素原子、リン原子、砒素原子、 a 価の芳香族炭化水素基、 a 価の複素環基または金属錯体構造を有する a 価の基を表す。 a は 3 または 4 を表す。複数ある Ar^4 、 Ar^5 、 A^1 および X^3 は、互いに同一であっても異なってもよい。

ここに、 a 価の芳香族炭化水素基、 a 価の複素環基の定義、具体例は、前記の 3 価の芳香族炭化水素基、4 価の芳香族炭化水素基、3 価の複素環基、4 価の複素環基の説明

におけるそれらの定義、具体例と同様である。

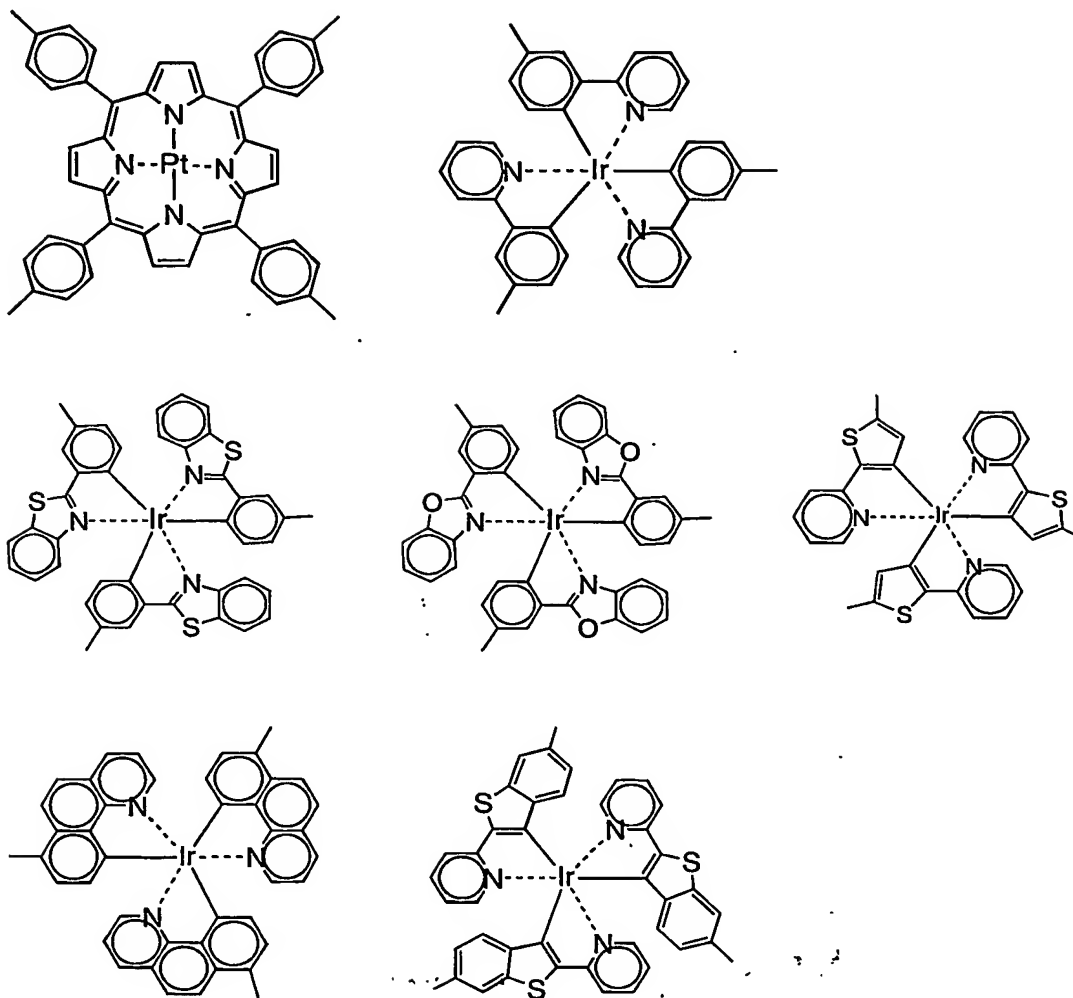
また、金属錯体構造を有する a 価の基とは、有機配位子を有する金属錯体の有機配位子から水素原子を a 個除いた残りの a 価の基である。該有機配位子の炭素数は、通常 4 ~ 60 程度であり、例えば、8-キノリノールおよびその誘導体、ベンゾキノリノール
5 およびその誘導体、2-フェニルーピリジンおよびその誘導体、2-フェニルーベンゾチアゾールおよびその誘導体、2-フェニルーベンゾキサゾールおよびその誘導体、ポルフィリンおよびその誘導体などが挙げられる。

また、該錯体の中心金属としては、例えば、アルミニウム、亜鉛、ベリリウム、イリジウム、白金、金、ユーロピウム、テルビウムなどが挙げられる。

- 10 有機配位子を有する金属錯体としては、低分子の蛍光材料、燐光材料として公知の金属錯体、三重項発光錯体などが挙げられる。

金属錯体構造を有する a 価の基としては、具体的には、下記に例示の基が挙げられる。なお、金属錯体構造を有する a 価の基上に置換基を有していてもよいが、複素環基の炭素数には置換基の炭素数は含まれない。置換基としては、アルキル基、アルキルオキシ基、
15 アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1 価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチ
20 ニル基、カルボキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基またはシアノ基が挙げられる。

これら置換基の定義、具体例は、前記と同様である。

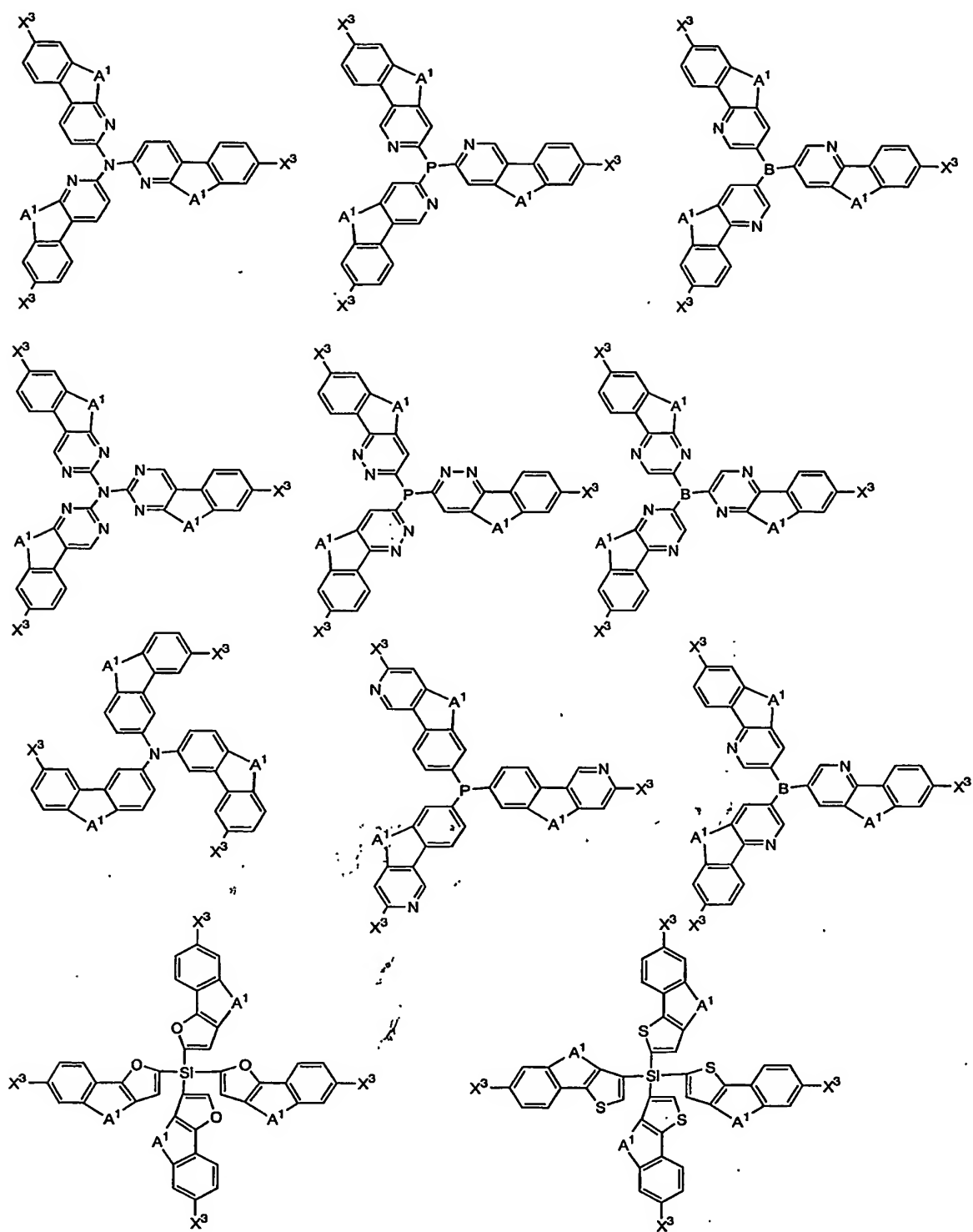


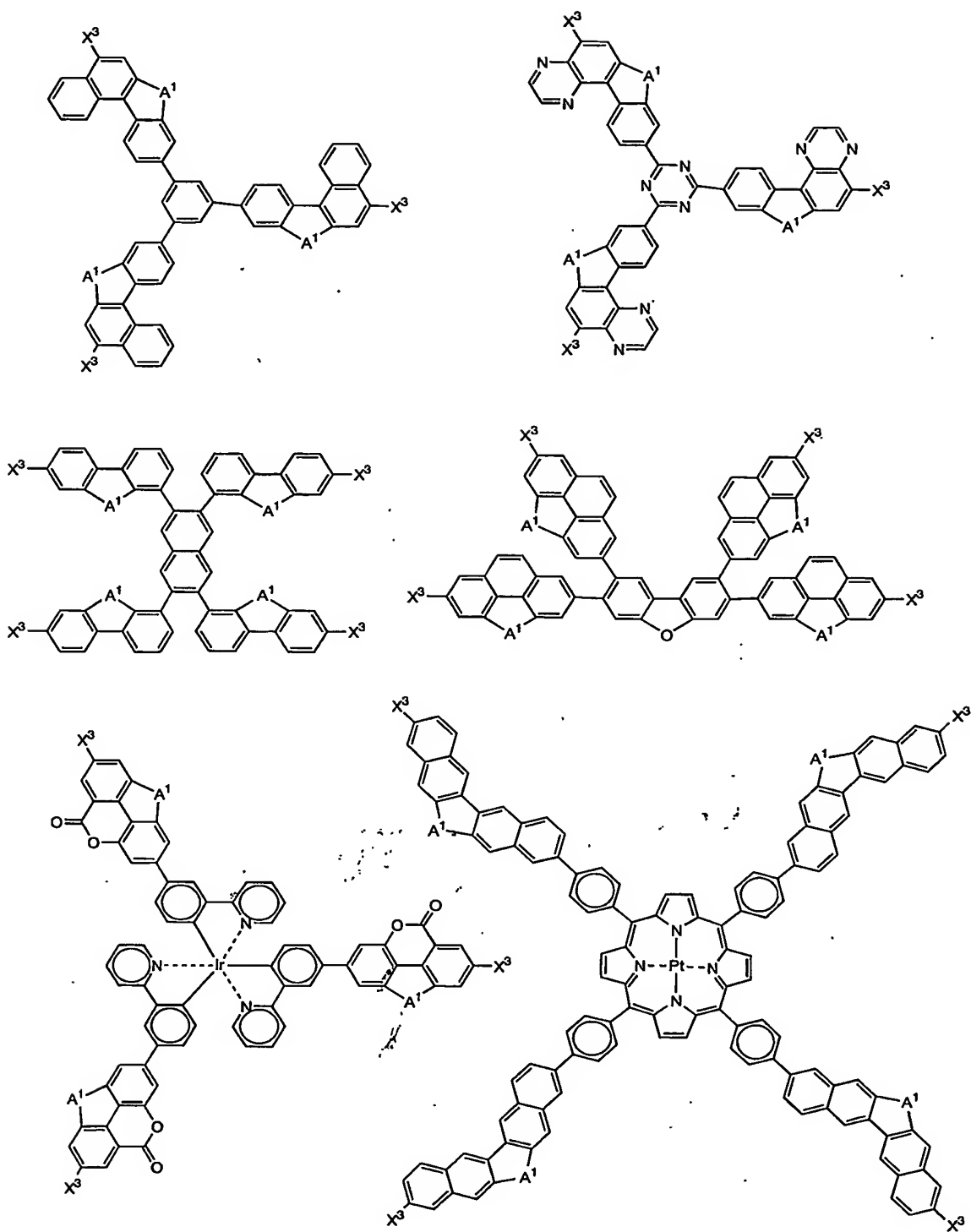
5

ポリマーにした時の発光強度の観点から、 A^1 が O、S、S (=O)、 SO_2 、Si
 $(R^3)(R^4)$ 、N (R^5) 、B (R^6) 、P (R^7) 、P (=O) (R^8) 、
 -O-C (=O)-、-O-C $(R^1)(R^2)$ -、-N (R^5) -C (=O)-または
 -N=C (R^9) -である場合が好ましい。

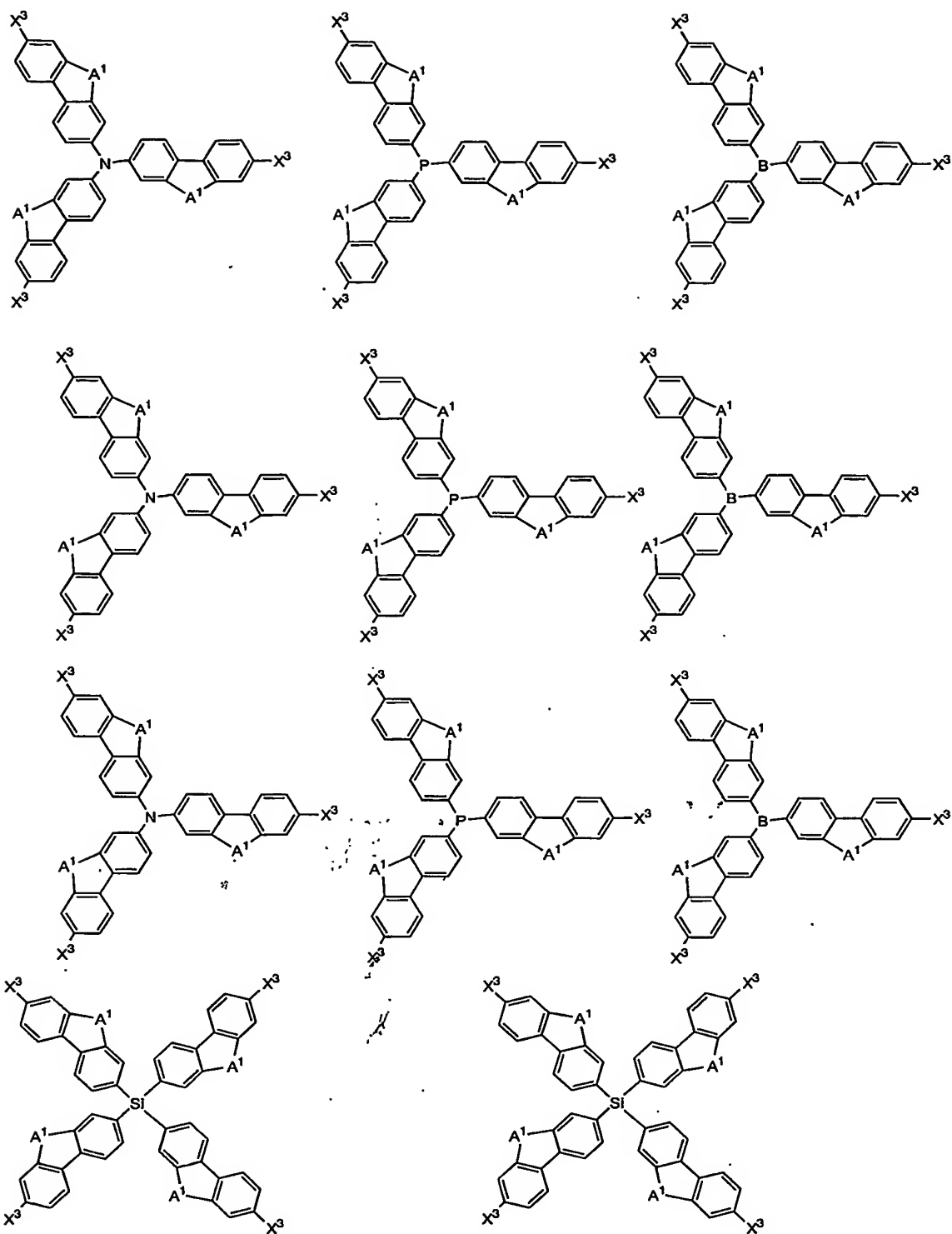
10

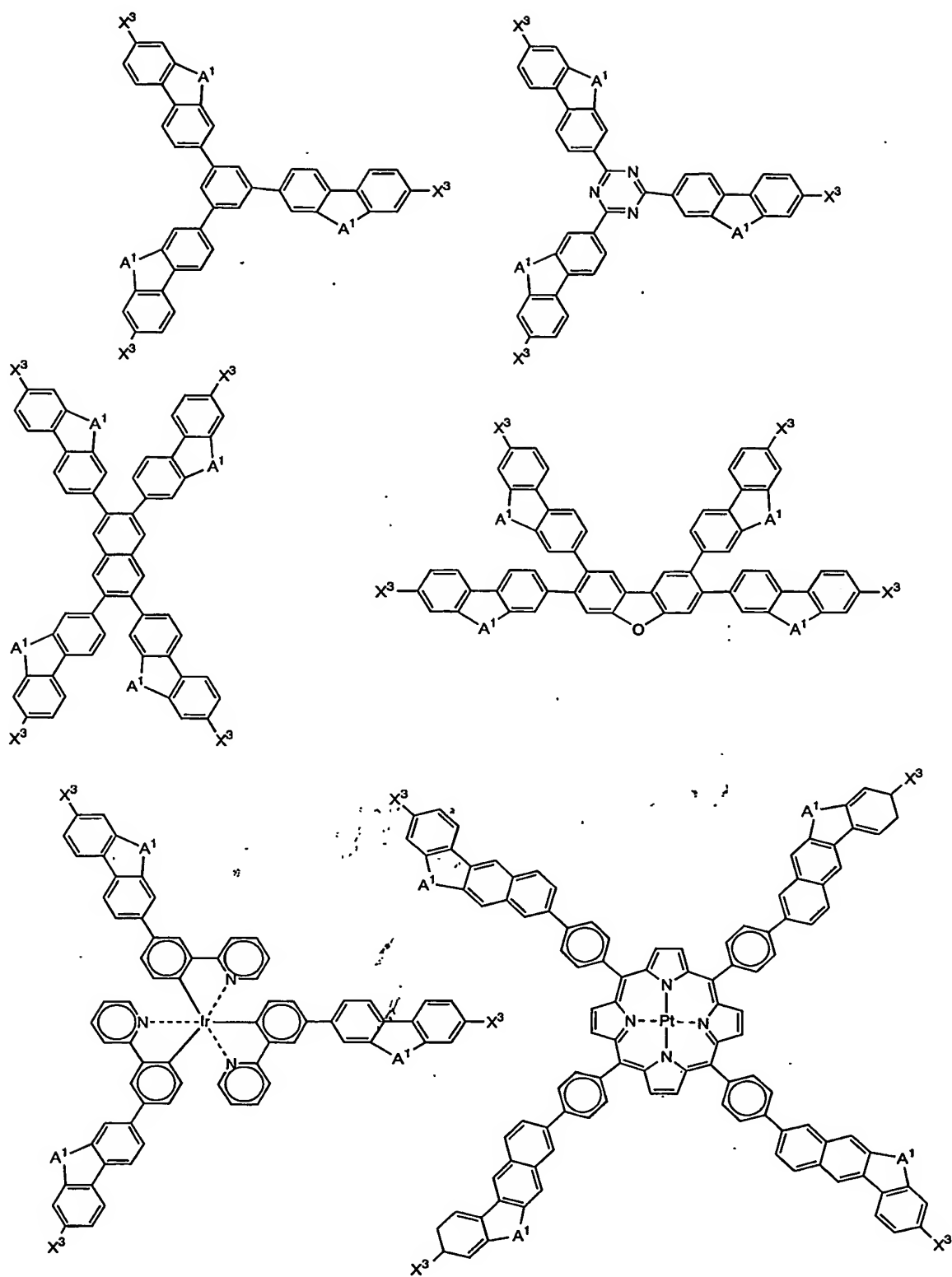
式 (15) で示される化合物としては、下記 (35) および (36) に例示の化合物
 が挙げられる。





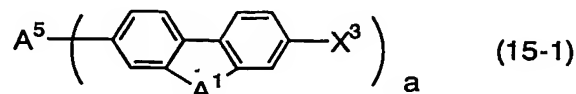
(3 5)





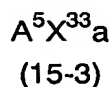
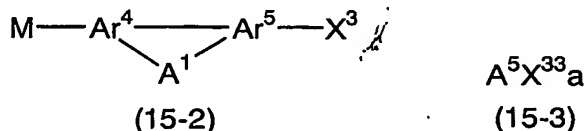
中でも、上記式(15)において Ar^4 および Ar^5 が芳香族炭化水素の場合、化合物の安定性の観点から好ましい。

特に、下記式(15-1)で表される場合、化合物の安定性の観点から好ましい。

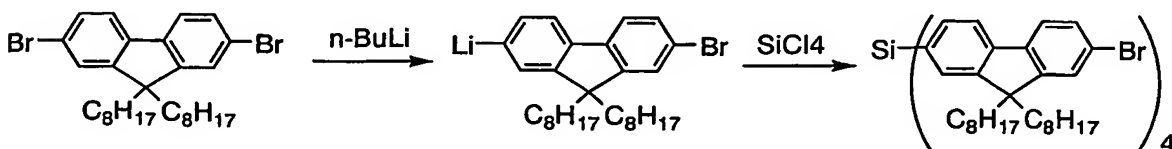


式中、 A^1 、 A^5 、 X^3 および a は上記と同じ。ベンゼン環上に置換基を有していてもよく、置換基が互いに結合して環を形成していてもよい。置換基としては、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシル基またはシアノ基が挙げられる。

次に(15)式で表される化合物の製造方法について述べる。 A^5 がホウ素原子、アルミニウム原子、ガリウム原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、リン原子または砒素原子である場合、下記式(15-2)と(15-3)とを反応させる方法などにより製造することができる。式中、 A^1 、 A^5 、 Ar^4 、 Ar^5 および X^3 は上記と同じ。 M はリチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子、マグネシウム塩を表す。 X^3 はハロゲン原子を表す。

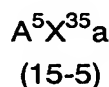
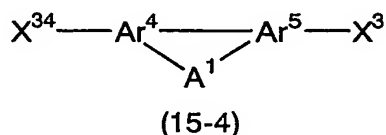


以下に製造方法を例示する。



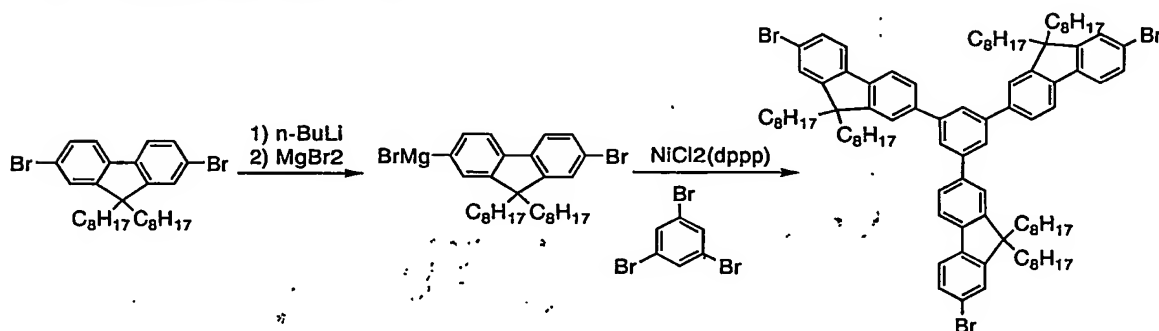
A^5 が a 価の芳香族炭化水素基、 a 価の複素環基または金属錯体構造を有する a 価の

基である場合、(15-4)で示される化合物と(15-5)で示される化合物とのクロスカップリングさせる方法などにより製造することができる。式中、 A^1 、 A^5 、 Ar^4 、 Ar^5 および X^3 は上記と同じ。 X^{34} および X^{35} はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、トリアルキルスズ基、ホウ酸エステル基または $-B(OH)_2$ を表す。クロスカップリングの方法としては、Suzukiカップリング、Grignardカップリング、Stilleカップリングなどが例示される。



10

以下に製造方法を例示する。



縮合反応の方法としては、ビニレン基を介して結合する場合には、例えば特開平5-202355号公報に記載の方法により製造し得る。縮合反応性官能基を2つ以上有する場合、縮合重合反応としても用いることができる。

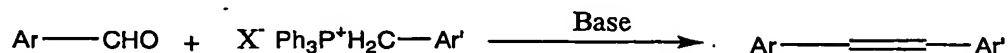
すなわち、〔1〕アルデヒド基を有する化合物とホスホニウム塩基を有する化合物とのWittig反応、〔2〕ビニル基を有する化合物とハロゲン原子を有する化合物とのHeck反応〔3〕アルデヒド基を有する化合物とアルキルホスホネート基を有する化合物とのHorner-Wadsworth-Emmons反応〔4〕ホルミル基を有する化合物とシアノ基を有する化合物とのKnoevenagel反応〔5〕ホルミル基を2つ以上有する化合物のMcMurry反応などの方法が例示される。

20

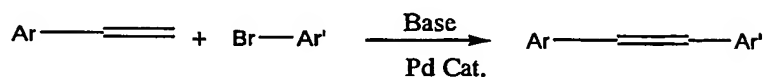
上記〔1〕～〔5〕の反応について以下に式で示す。

本発明の化合物を縮合重合反応に供することにより、分岐状オリゴマー、分岐状ポリマーを製造することができる。

5 〔1〕

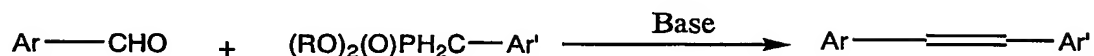


〔2〕

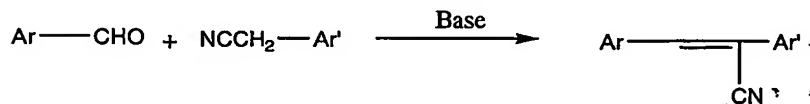


10

〔3〕

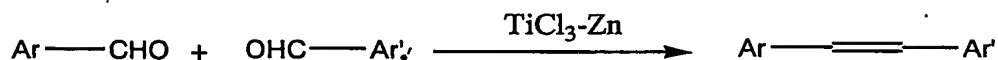


〔4〕



15

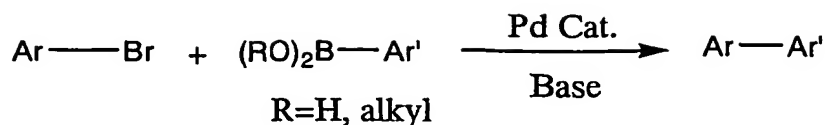
〔5〕



20 また、直接結合を形成する縮合反応の方法としては、例えば〔6〕Suzukiカップリング反応、〔7〕Grignardカップリング反応、〔8〕Ni(0)触媒による縮合反応などが例示される。

上記〔6〕～〔8〕までの重合法について、以下に式で示す。

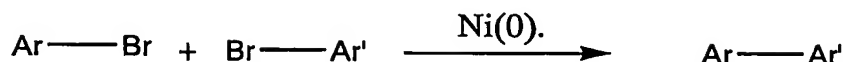
25 〔6〕



〔7〕



〔8〕



- 10 反応の方法としては、本発明の化合物を、必要に応じ有機溶媒に溶解し、例えばアルカリや適当な触媒を用い、有機溶媒の融点以上沸点以下で、反応させることができる。
- 例えば、“オルガニック リアクションズ (Organic Reactions)”
- ，第14巻，270-490頁，ジョンワイリー アンド サンズ (John Wiley & Sons, Inc.)，1965年、“オルガニック リアクションズ (Organic Reactions)”
- 15 anic Reactions)”，第27巻，345-390頁，ジョンワイリー アンド サンズ (John Wiley & Sons, Inc.)，1982年、“オルガニック シンセシス (Organic Syntheses)”
- ，コレクティブ第6巻 (Collective Volume VI)，407-411頁，ジョンワイリー アンド サンズ (John Wiley & Sons, Inc.)，1988年、ケミカル レビュー (Chem. Rev.)
- 20 ミカル レビュー (Chem. Rev.)，第95巻，2457頁 (1995年)、ジャーナル オブ オルガノメタリック ケミストリー (J. Organomet. Chem.)
- ，第576巻，147頁 (1999年)、ジャーナル オブ プラクティカル ケミストリー (J. Prakt. Chem.)
- ，第336巻，247頁 (1994年)、マクロモレキュラー ケミストリー マクロモレキュラー シンポジウム (Macromol. Chem., Macromol. Symp.)
- 25 romol. Chem., Macromol. Symp.)，第12巻，229頁 (1987年) などに記載の公知の方法を用いることができる。

有機溶媒としては、用いる化合物や反応によっても異なるが、一般に副反応を抑制するために、用いる溶媒は十分に脱酸素処理を施し、不活性雰囲気化で反応を進行させることが好ましい。また、同様に脱水処理を行うことが好ましい。(但し、Suzukiカップリング反応のような水との2相系での反応の場合にはその限りではない。)

- 5 反応させるために適宜アルカリや適当な触媒を添加する。これらは用いる反応に応じて選択すればよい。該アルカリまたは触媒は、反応に用いる溶媒に十分に溶解するものが好ましい。アルカリまたは触媒を混合する方法としては、反応液をアルゴンや窒素などの不活性雰囲気下で攪拌しながらゆっくりとアルカリまたは触媒の溶液を添加するか、逆にアルカリまたは触媒の溶液に反応液をゆっくりと添加する方法が例示される。また
- 10 た合成後、再沈精製、クロマトグラフィーによる分別等の通常の方法により精製することができる。

- より具体的に、反応条件について述べると、Wittig反応、Horner反応、Knoevenagel反応などの場合は、単量体の官能基に対して当量以上、好ましくは1~3当量のアルカリを用いて反応させる。アルカリとしては、特に限定されないが
- 15 、例えば、カリウム-tertブトキシド、ナトリウム-tertブトキシド、ナトリウムエチラート、リチウムメチラートなどの金属アルコラートや、水素化ナトリウムなどのハイドライド試薬、ナトリウムアミド等のアミド類等を用いることができる。溶媒としては、N、N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン等が
- 20 用いられる。反応の温度は、通常は室温から150℃程度で反応を進行させることができる。反応時間は、例えば、5分間~40時間であるが、十分に重合が進行する時間であればよく、また反応が終了した後、長時間放置する必要はないので、好ましくは10分間~24時間である。反応の際の濃度は、希薄すぎると反応の効率が悪く、濃すぎると反応の制御が難しくなるので、約0.01wt%~溶解する最大濃度の範囲で適宜選択すればよく、通常は、0.1wt%~20wt%の範囲である。Heck反応の場合
- 25 は、パラジウム触媒を用い、トリエチルアミンなどの塩基の存在下で、単量体を反応させる。N、N-ジメチルホルムアミドやN-メチルピロリドンなどの比較的沸点の高い溶媒を用い、反応温度は、80~160℃程度、反応時間は、1時間から100時間程度である。

Suzukiカップリング反応の場合は、触媒として、例えばパラジウム〔テトラキス（トリフェニルホスフィン）〕、パラジウムアセテート類などを用い、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化バリウム等の無機塩基、トリエチルアミン等の有機塩基、フッ化セシウムなどの無機塩を単量体に対して当量以上、好ましくは1～10当量加えて

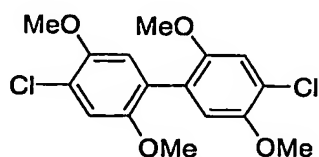
5 反応させる。無機塩を水溶液として、2相系で反応させてもよい。溶媒としては、N、N-ジメチルホルムアミド、トルエン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどが例示される。溶媒にもよるが50～160℃程度の温度が好適に用いられる。溶媒の沸点近くまで昇温し、環流させてもよい。反応時間は1時間から200時間程度である。

10 Grignard反応の場合は、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタンなどのエーテル系溶媒中でハロゲン化物と金属Mgとを反応させてGrignard試薬溶液とし、これと別に用意した単量体溶液とを混合し、ニッケルまたはパラジウム触媒を過剰反応に注意しながら添加した後に昇温して環流させながら反応させる方法が例示される。Grignard試薬は単量体に対して当量以上、好ましくは1～

15 1.5当量、より好ましくは1～1.2当量用いる。これら以外の方法で重合する場合も、公知の方法に従って反応させることができる。

以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

20 合成例1 （化合物Aの合成）



化合物A

原料である2,2',5,5'-テトラメトキシ-1,1'-ビフェニルは、1-ブ

25 ロモ-2,5-ジメトキシベンゼンからゼロ価ニッケルを用いたカップリング反応にて合成した。

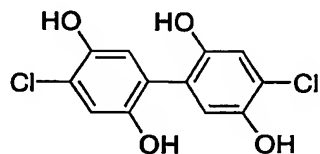
不活性雰囲気下の三つ口フラスコに2, 2', 5, 5'-テトラメトキシ-1, 1'-
 ービフェニル (7.0g、26mmol) を入れ、脱水N, N-ジメチルホルムアミド (100ml)
 に溶解した。フラスコを氷浴で冷却しながら、滴下ロートからN-クロロスクシンイミ
 ド (6.8g、52mmol) の脱水N, N-ジメチルホルムアミド (70ml) を15分かけて滴下
 5 した。滴下終了後ゆっくりと攪拌しながらゆっくりと室温へ戻し、1日攪拌した。

反応液に水 (300ml) を加えて、析出した沈殿をろ別回収した。得られた沈殿をトル
 エン/ヘキサンで再結晶し目的物を得た (収量 5.8g)。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz / CDCl_3) :

δ 3.74 (s, 6H)、3.87 (s, 6H)、6.85 (s, 2H)、7.02
 10 (s, 2H)

合成例2 (化合物Bの合成)



化合物B

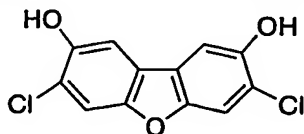
不活性雰囲気下の三つ口フラスコに化合物A (5.8g、17mmol) を入れ、脱水塩化メ
 15 チレン (100ml) に溶解した。フラスコを氷浴で冷却しながら、滴下ロートから三臭化
 ホウ素の塩化メチレン溶液 (1mol/L、50ml) をの30分かけて滴下した。滴下終了後
 ゆっくりと攪拌しながらゆっくりと室温へ戻し、一夜攪拌した。

反応液から酢酸エチルで抽出し、有機層を水洗いした後、溶媒を留去して目的物を得
 た (収量 4.9g)。

20 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz / CDCl_3) :

δ 6.64 (s, 2H)、6.82 (s, 2H)、8.9~9.1 (br, 2H)、
 9.37 (s, 2H)。

実施例1 (化合物Cの合成)

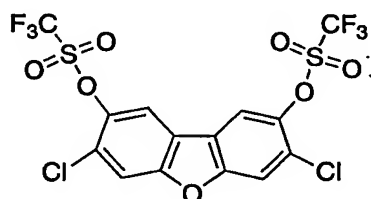


化合物C

不活性雰囲気下の三つ口フラスコに化合物B (4.8g、17mmol)、ゼオライト (6.7g ; Zeolite HSZ 360HUA (Tosoh)) およびモレキュラーシーブスで乾燥したオージクロロベンゼン (170ml) を加えた。オイルバスで加熱 (バス温180℃) しながら13時間攪拌した。反応液を室温付近まで冷却し、ヘキサン (200ml) を加えた。析出したろ別
 5 し、ヘキサンで洗浄・乾燥した。沈殿から酢酸エチルで抽出し、その溶液をシリカゲルのショートカラムでボトムカットした後、溶媒を留去して、目的物を得た (収量3.5g)。

MSスペクトル: $[M-H]^-$ 267.0

実施例2 (化合物Dの合成)



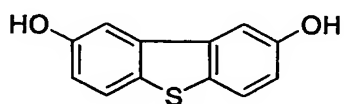
化合物D

不活性雰囲気下の三つ口フラスコに化合物C (4.2g)、4-N, N-ジメチルアミノ
 ピリジン (5.7g) 入れ、脱水塩化メチレン (40ml) に溶解した。フラスコを氷浴で冷や
 しながらトリフルオロメタンスルホン酸無水物 (11g) を30分かけて滴下した。そのま
 15 まゆっくりと室温まで昇温し5時間攪拌した。トルエンを加えてろ過し、ろ液をシリカ
 ゲルのショートカラムでボトムカットした後、溶媒を留去した。得られた固体をトルエ
 ン/ヘキサン系で再結晶し目的物を得た (7.6g)。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz / CDCl_3):

δ 7.80 (s, 2H)、7.93 (s, 2H)。

合成例3 (化合物Eの合成)



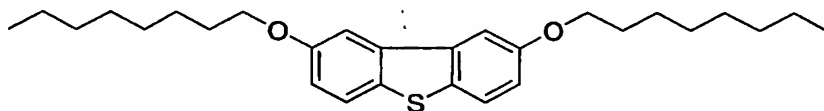
化合物E

不活性雰囲気下11の四つ口フラスコに2, 8-ジブロモジベンゾチオフェン 7g
 25 とTHF 280mlを入れ、室温で攪拌、溶かした後、-78℃まで冷却した。n-

ブチルリチウム 29 ml (1.6 モルヘキサン溶液) を滴下した。滴下終了後、温度を保持したまま2時間攪拌し、トリメトキシボロン酸 13 g を滴下した。滴下終了後、ゆっくり室温まで戻した。3時間室温で攪拌後、TLCで原料の消失を確認した。5%硫酸 100 ml を加えて反応を終了させ、室温で12時間攪拌した。水を加えて洗
 5 浄し、有機層を抽出した。溶媒を酢酸エチルに置換した後、30%過酸化水素水 5 ml を加え、40℃で5時間攪拌した。その後有機層を抽出し、10%硫酸アンモニウム鉄(II)水溶液で洗浄後乾燥、溶媒を除去することにより、茶色の固体 4.43 g を得た。

MS (APCI (-)) : (M-H)⁻ 215

10 合成例4 (化合物Fの合成)



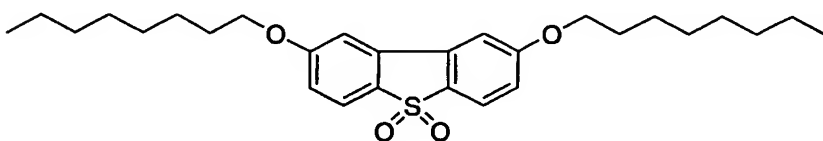
化合物F

不活性雰囲気下で200 ml の三つ口フラスコに化合物E 4.43 g と臭化n-オクチル 25.1 g、および炭酸カリウム 12.5 g (23.5 mmol) を入れ、
 15 溶媒としてメチルイソブチルケトン 50 ml を加えて125℃で6時間加熱還流した。反応終了後、溶媒を除き、クロロホルムと水で分離、有機層を抽出し、さらに水で2回洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラム(展開溶媒:トルエン/シクロヘキサン=1/10)で精製することにより、8.49 g の化合物Fを得た。

¹H-NMR (300 MHz / CDCl₃) :

20 δ 0.91 (t, 6H)、1.31~1.90 (m, 24H)、4.08 (t, 4H)、7.07 (dd, 2H)、7.55 (d, 2H)、7.68 (d, 2H)

合成例5 (化合物Gの合成)



化合物G

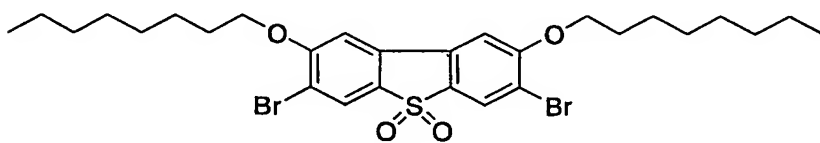
100 ml 三つ口フラスコに化合物F 6.67 gと酢酸 40 mlを入れ、オイルバスでバス温度140℃まで昇温した。続いて、30%過酸化水素水 13 mlを冷却管から加え、1時間強く攪拌した後、冷水180 mlに注いで反応を終了させた。クロロホルムで抽出、乾燥後溶媒を除去することによって、6.96 gの化合物Gを得た。

5 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz / CDCl_3) :

δ 0.90 (t, 6H)、1.26~1.87 (m, 24H)、4.06 (t, 4H)、7.19 (dd, 2H)、7.69 (d, 2H)、7.84 (d, 2H)

MS (APCI (+)) : $(\text{M}+\text{H})^+$ 473

実施例3 (化合物Hの合成)



化合物H

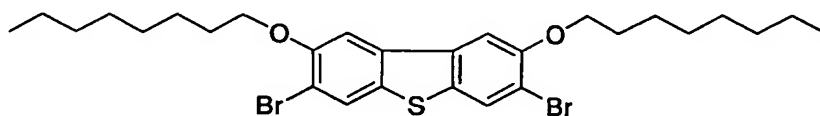
不活性雰囲気下200 ml 四つ口フラスコに化合物G 3.96 gと酢酸/クロロホルム=1:1混合液 15 mlを加え、70℃で攪拌し、溶解させた。続いて、臭素 6.02 gを上記の溶媒 3 mlに溶かして加え、3時間攪拌した。チオ硫酸ナトリウム水溶液を加えて未反応の臭素を除き、クロロホルムと水で分離、有機層を抽出、乾燥した。溶媒を除去し、シリカゲルカラム (展開溶媒: クロロホルム/ヘキサン=1/4) で精製することにより、4.46 gの化合物Hを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz / CDCl_3) :

δ 0.95 (t, 6H)、1.30~1.99 (m, 24H)、4.19 (t, 4H)、7.04 (s, 2H)、7.89 (s, 2H)

MS (FD $^+$) M^+ 630

実施例4 (化合物Iの合成)



化合物I

不活性雰囲気下200 ml 三つ口フラスコに化合物H 3.9 gとジエチルエーテル

50 ml を入れ、40℃まで昇温、撹拌した。水素化アルミニウムリチウム 1.17 g を少量ずつ加え、5時間反応させた。水を少量ずつ加えることによって過剰な水素化アルミニウムリチウムを分解し、36%塩酸 5.7 ml で洗浄した。クロロホルム、水で分離、有機層を抽出後乾燥した。シリカゲルカラム（展開溶媒：クロロホルム／ヘキサン＝1／5）で精製することにより、1.8 g の化合物 I を得た。

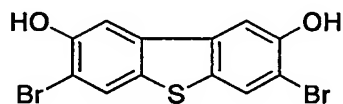
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz / CDCl_3) :

δ 0.90 (t, 6H)、1.26～1.97 (m, 24H)、4.15 (t, 4H)、7.45 (s, 2H)、7.94 (s, 2H)

MS (FD^+) M^+ 598

10

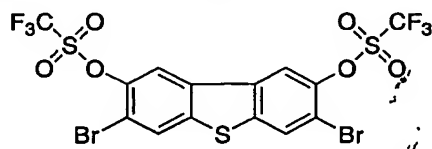
実施例 5 (化合物 J の合成)



化合物 J

化合物 I をジクロロメタンに溶解し、三臭化ホウ素を加え撹拌した。反応終了後、水を加え、水相を酢酸エチルで抽出し、溶媒を留去すると化合物 J が得られる。

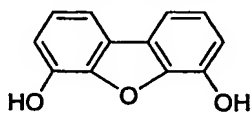
実施例 6 (化合物 K の合成)



化合物 J

化合物 I をジクロロメタンに溶解し、三臭化ホウ素を加え撹拌した。反応終了後、水を加え、水相を酢酸エチルで抽出し、溶媒を留去すると化合物 J が得られる。

合成例 6 (化合物 K の合成)



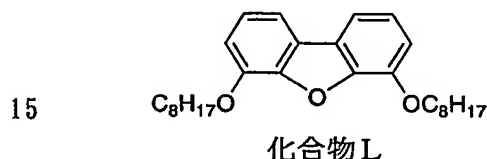
化合物 K

25

500 ml-3口フラスコをアルゴン置換した後、ジベンゾフラン3.00 gをとり、60 mlの脱水ジエチルエーテルに溶解させ、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン8.2 mlを加えた。-78 °Cに冷却した後、s-ブチルリチウム54 ml (0.99 Mシクロヘキサン・ヘキサン溶液)を10分で滴下した。室温まで昇温し、4時間攪拌した後、-78 °Cに冷却し、トリメトキシボラン7.1 mlを一度に加えた。室温まで昇温し、4時間攪拌した。0 °Cまで冷却し、30%過酸化水素水20 mlを30分で滴下した。滴下後、1時間攪拌し、飽和亜硫酸水素ナトリウム水溶液20 mlを20分で滴下した。室温で3時間攪拌した後、1 N塩酸を加え酸性にし、100 mlのジエチルエーテルで3回抽出した。硫酸ナトリウムで乾燥した後、3.76 gの化合物Kを得た。

- 10 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 300MHz) : δ 7.46 (2H, d), 7.18 (2H, t), 6.97 (2H, d)
MS (ESI-negative, KCl添加) m/z : 199.1 ($[\text{M-H}]^-$)

合成例7 (化合物Lの合成)



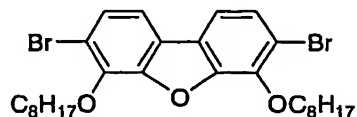
- 100 ml-3口フラスコを窒素置換した後、化合物K 0.50 gをとり、18 mlの脱水DMFに溶解させ、炭酸カリウム0.80 g、1-ブロモオクタン0.9 mlを加えた。バス温120 °Cで2時間攪拌した後放冷し、水50 ml加えて50 mlのトルエンで3回抽出した。有機相を合わせ、シリカゲルでろ過した後に溶媒を留去することにより化合物L 0.90gを得た。

- 20 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz) δ 7.50 (2H, d), 7.22 (2H, t), 6.97 (2H, d), 4.24 (4H, t), 1.96~1.87 (4H, m), 1.58~1.48 (4H, m), 1.43~1.30 (16H, m), 0.89 (6H, t).

- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz) δ 146.0, 145.6, 126.4, 123.6, 113.0, 111.3, 69.7, 32.1, 29.7, 29.6, 29.5, 26.3, 23.0, 14.4.

MS (APCI-positive) m/z : 425.3 ($[\text{M+H}]^+$).

実施例 7 (化合物Mの合成)



化合物M

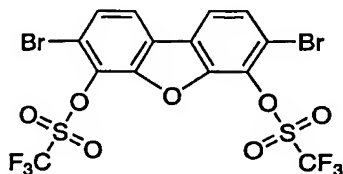
- 5 100 ml-3口フラスコをアルゴン置換した後、化合物L 0.83 gをとり、17 mlの脱水ジエチルエーテルに溶解させ、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン0.8 mlを加え、-78 °Cに冷却した。s-ブチルリチウム5.1 ml (0.99 Mシクロヘキサン・ヘキサン溶液)を5分間で滴下し、滴下後10分攪拌した後、冷浴をはずし、室温にて4時間攪拌した後、-78 °Cに冷却した。この溶液に1,2-ジブromo-1,1,2,2-テトラフルオロエタン0.7 ml
- 10 を5 mlのジエチルエーテルに溶解した溶液を5分で滴下した。5分攪拌後、冷浴をはずし、室温にて3時間攪拌した。飽和炭酸水素ナトリウム水溶液10 ml加えて水相を10 mlのトルエンで2回抽出した。有機相を合わせ、シリカゲルでろ過した後に溶媒を留去することにより化合物M 1.10 gを得た。

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz) : δ 7.47 (2H, d) , 7.39 (2H, d) , 4.47 (4H, t) , 1.92~1.83 (4H, m) , 1.61~1.51 (4H, m) , 1.40~1.25 (16H, m) , 0.89 (6H, t) .

¹³C-NMR (CDCl₃, 300MHz) : δ 147.7, 142.3, 128.3, 125.9, 115.3, 114.1, 74.1, 32.1, 30.5, 29.7, 29.6, 26.3, 23.0, 14.4.

MS (ESI-positive) : m/z : 619.0, 621.0, 622.5 ([M+H]⁺) .

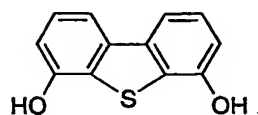
20 実施例 8 (化合物Nの合成)



化合物N

実施例 5、6 と同様の処理をおこなうことにより化合物Nを合成することができる。

合成例 8 (化合物 O の合成)



化合物 O

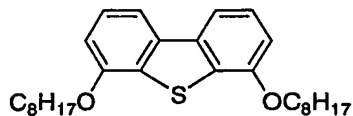
5 500 ml-3口フラスコをアルゴン置換した後、ジベンゾチオフェン5.00 gをとり、100 mlの脱水ジエチルエーテルに溶解させ、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン12.5 mlを加えた。-78 °Cに冷却した後、s-ブチルリチウム82 mlを10分で滴下した。室温まで昇温し、3時間攪拌した後、-78°Cに冷却し、トリメトキシボラン11 mlを一度に加えた。室温まで昇温し、1.5時間攪拌した。0 °Cまで冷却し、30%過酸化水素水30 mlを2

10 0分で滴下した。滴下後、1時間攪拌し、飽和亜硫酸水素ナトリウム水溶液30 mlを10分で滴下した。室温で3時間攪拌した後、1N塩酸を加え酸性にし、100 mlのジエチルエーテルで3回抽出した。硫酸ナトリウムで乾燥した後、6.31 gの粗生成物を得た。トルエン：エタノール= 5 : 1 混合溶媒から2回再結晶することにより化合物O 0.61gを得た。

15 ¹H-NMR (CD3OD, 300MHz) δ 7.69 (2H, d) , 7.31 (2H, t) , 6.90 (2H, d) .

MS (ESI-negative, KCl添加) m/z: 215.1 ([M-H]⁻) .

合成例 9 (化合物 P の合成)



化合物 P

20 100 ml-3口フラスコを窒素置換した後、化合物O 0.50gをとり、14 mlの脱水DMFに溶解させ、炭酸カリウム0.86 g、1-ブロモオクタン0.9 mlを加えた。バス温120 °Cで2時間攪拌した後放冷し、水50 ml加えて50 mlのトルエンで3回抽出した。有機相を合わ

25 せ、シリカゲルでろ過した後に溶媒を留去することにより化合物P 0.95gを得た。

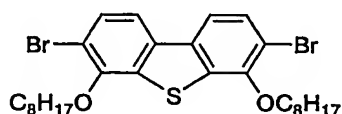
¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz) δ 7.69 (2H, d) , 7.35 (2H, t) , 6.86 (2H, d) , 4.14 (4

H, t), 1.92~1.82 (4H, m), 1.54~1.47 (4H, m), 1.42~1.30 (16H, m), 0.89 (6H, t).

^{13}C -NMR (CDCl₃, 300MHz) δ 154.6, 138.0, 129.2, 125.8, 114.5, 107.9, 68.9, 32.2, 29.7, 29.6, 26.4, 23.0, 14.5.

5

実施例 9 (化合物 Q の合成)



化合物 Q

10 500 ml-3口フラスコをアルゴン置換した後、化合物 P 9.00g をとり、180 ml の脱水ジエチルエーテルに溶解させ、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン 8.7 ml を加えた。-78 °C に冷却した後、s-ブチルリチウム 57 ml (0.99 M シクロヘキサン・ヘキサン溶液) を 10 分で滴下した。徐々に室温まで昇温した後、5 時間還流した後、-78 °C に冷却し、1,2-ジブromo-1,1,2,2-テトラフルオロエタン 8 ml を 40 ml の脱水ジエチルエーテルに溶解した溶液を 30 分で滴下した。室温まで昇温し、3 時間攪拌した。飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 100 ml 加え、100 ml のヘキサンで 2 回抽出した。シリカゲルショートカラムを通した後、溶媒を留去することにより、化合物 Q 11.20g を得た。

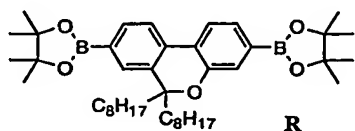
15

^1H -NMR (CDCl₃, 300MHz) δ 7.62 (2H, d), 7.56 (2H, d), 4.20 (4H, t), 1.96~1.84 (4H, m), 1.64~1.48 (4H, m), 1.40~1.25 (16H, m), 0.90 (6H, t).

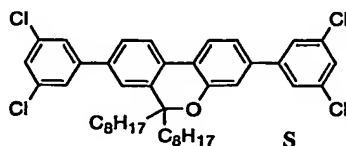
20

MS (APPI-positive) m/z : 600, 598, 596 ([M]⁺).

実施例 10 (化合物 S の合成)



R



S

25

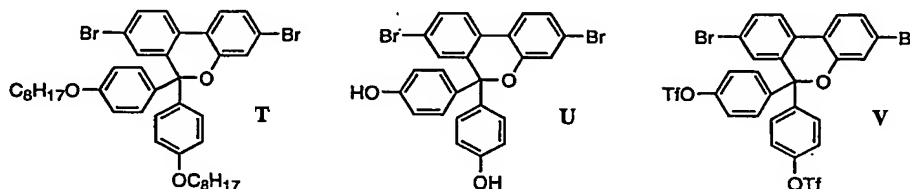
50 ml 2口フラスコを窒素置換した後、化合物 R (特開 2004-168999 に開示) 100 mg (0.15 mmol) と 1,3-ジクロロ-5-ヨードベンゼン 12

0 mg (0.44 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 10 mg (0.01 mmol)を取り、1 mlのトルエンに溶解させた。1 M炭酸カリウム水溶液を1 ml加え、還流下、20時間攪拌した。分液し、有機相を水、飽和食塩水で洗浄後、溶媒を留去し、粗生成物を得た。

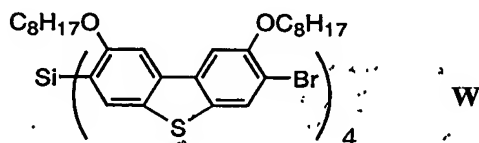
5 MS (ESI-negative) m/z : 729 ($[M+Cl]^-$).

実施例 11 (化合物Vの合成)

化合物T (特開2004-168999に開示) をジクロロメタン溶媒中、三臭化ホウ素で処理することにより、化合物Uが得られる。化合物Uを実施例2と同様の処理を
10 おこない、化合物Vを得ることができる。



実施例 12 (化合物Wの合成)



15 上記で合成した化合物IをTHF溶媒中、 -78°C で1当量のn-ブチルリチウムで処理した後、1/4当量の四塩化ケイ素と反応させることにより化合物Wが得られる。

産業上の利用可能性

20 本発明の芳香族化合物は、3つまたは4つの縮合反応性官能基またはその前駆体を有する新規な芳香族化合物であり、分岐型高分子化合物等を製造するためのモノマー等として有用である。

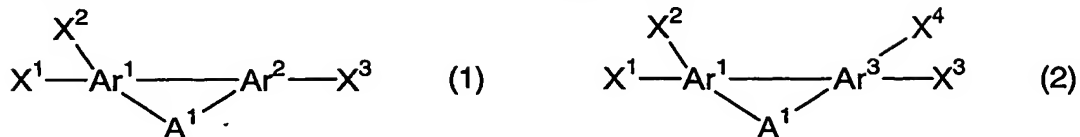
本発明の芳香族化合物を用いて合成した縮合反応化合物、オリゴマー、デンドリマーおよび高分子化合物は医・農薬や有機電子材料、およびそれらの中間体として用いることができる。

本発明の芳香族化合物を用いて合成したオリゴマー、デンドリマー、高分子化合物は、固体状態で蛍光または燐光を有し、高分子発光体(高分子量の発光材料)として用いることができる。また、該高分子化合物は優れた電子輸送能を有しており、高分子LED用材料や電荷輸送材料として好適に用いることができる。該高分子発光体を用いた高分子LEDは低電圧、高効率で駆動できる高性能の高分子LEDである。従って、該高分子LEDは液晶ディスプレイのバックライト、または照明用としての曲面状や平面状の光源、セグメントタイプの表示素子、ドットマトリックスのフラットパネルディスプレイ等の装置に好ましく使用できる。

また、本発明の芳香族化合物を用いて合成したオリゴマー、デンドリマー、高分子化合物はレーザー用色素、有機太陽電池用材料、有機トランジスタ用の有機半導体、発光性薄膜、導電性薄膜、有機半導体薄膜などの伝導性薄膜用材料としても用いることができる。

請求の範囲

1. 下記式 (1) または (2) で示される芳香族化合物。



5 [式中、 Ar^1 および Ar^3 は、それぞれ独立に、4 価の芳香族炭化水素基または 4 価の複素環基を表す。 Ar^2 は、3 価の芳香族炭化水素基または 3 価の複素環基を表し、該

Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 は置換基を有していてもよく、 Ar^1 および Ar^2 が置換基を有する場合、それらが結合して環を形成していてもよく、 Ar^1 および Ar^3 が置換

10 基を有する場合、それらが結合して環を形成していてもよい。

また、 A^1 は、 $-Z^1-$ 、 $-Z^2-Z^3-$ または $-Z^4=Z^5-$ を表し、 Z^1 、 Z^2 、および Z^3 は、それぞれ独立に、O、S、C(=O)、S(=O)、SO₂、C(R¹)(R²)、Si(R³)(R⁴)、N(R⁵)、B(R⁶)、P(R⁷) または P(=O)(R⁸) を表し、 Z^4 および Z^5 は、それぞれ独立に、N、B、P、C(R⁹) または Si(R¹⁰)

15

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリー

ル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イ

20 ミン残基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1 価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、カルボキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基またはシアノ基を表す。ただし、 R^1 と

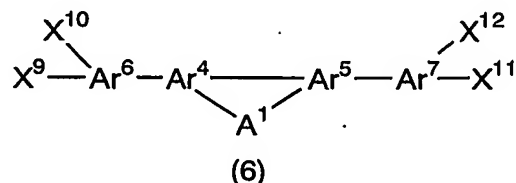
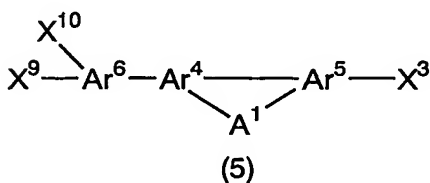
25 R^2 、 R^3 と R^4 は互いに結合して環を形成していてもよい。) を表す。ただし式 (1) において、 Ar^2 と A^1 は Ar^1 環上の互いに隣接する原子に結合し、 Ar^1 と A^1 は Ar^2 環上の互いに隣接する原子に結合し、式 (2) において Ar^3 と A^1 は Ar^1 環上

の互いに隣接する原子に結合し、 Ar^1 と A^1 は Ar^3 環の互いに隣接する原子上に結合する。

また、 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 は、それぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、ビニル基、水酸基、アルキルオキシ基、アシルオキシ基、置換シリルオキシ基、アミノ基またはニトロ基を表し、式(1)における X^1 、 X^2 、および X^3 の少なくとも一つ並びに式(2)における、 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 の少なくとも一つはハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基およびビニル基から選ばれる。]

2. 式(1)における X^1 、 X^2 および X^3 の全て並びに式(2)における X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 の全てがハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基およびビニル基から選ばれることを特徴とする請求項1記載の芳香族化合物。

3. 下記式(5)または(6)で示される芳香族化合物。



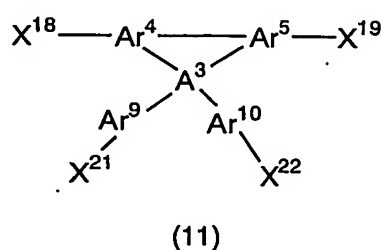
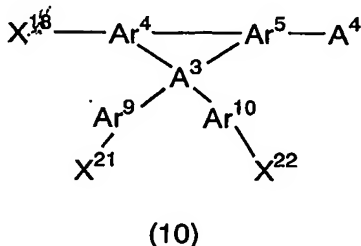
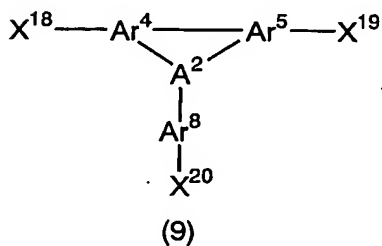
[式中、 A^1 および X^3 は、前記と同じ意味を表し、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 および Ar^7 は、それぞれ独立に3価の芳香族炭化水素基または3価の複素環基を表し、該 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 および Ar^7 は置換基を有していてもよく、 Ar^4 および Ar^5 が置

換基を有する場合、それらが結合して環を形成していてもよい。

X^9 、 X^{10} 、 X^{11} および X^{12} は、それぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、ビニル基、水酸基、アルキルオキシ基、アシルオキシ基、置換シリルオキシ基、アミノ基またはニトロ基を表し、式(5)における X^9 、 X^{10} および X^{11} の少なくとも一つ並びに式(6)における、 X^9 、 X^{10} 、 X^{11} および X^{12} の少なくとも一つは、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基またはビニル基である。]

4. 式(5)における X^9 、 X^{10} および X^{11} の全て並びに、式(6)における、 X^9 、 X^{10} 、 X^{11} および X^{12} の全てが、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基およびビニル基から選ばれることを特徴とする請求項3記載の芳香族化合物。

5. 下記式(9)、(10)または(11)で示される芳香族化合物。

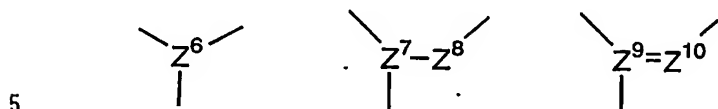


[式中、 Ar^4 および Ar^5 は、前記と同じ意味を表し、 Ar^8 、 Ar^9 および Ar^{10} はそれぞれ独立にアリーレン基または2価の複素環基を表し、該 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^8 、 Ar^9 および Ar^{10} は置換基を有していてもよく、 Ar^4 および Ar^5 が置換基

25

を有する場合、それらが結合して環を形成していてもよく、 Ar^9 および Ar^{10} が置換基を有する場合、それらが結合して環を形成していてもよく、 Ar^9 および Ar^{10} が直接結合して環を形成していてもよい。

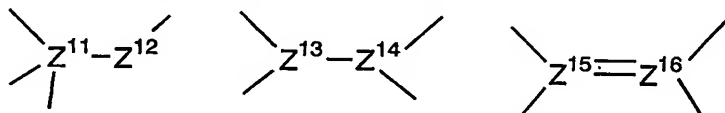
また、 A^2 は、下記式のいずれかを表し、



(式中、 Z^6 はB、PまたはP(=O)を表し、 Z^7 はC(R^9)、Si(R^{10})、N、B、PまたはP(=O)を表し、 Z^8 はO、S、C(=O)、S(=O)、SO₂、C(R^1)(R^2)、Si(R^3)(R^4)、N(R^5)、B(R^6)、P(R^7)またはP(=O)(R^8)を表し、 Z^9 はCまたはSiを表し、 Z^{10} はN、B、P、C(R^9)またはSi(R^{10})を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は前記と同じ意味を表す。)

10

A^3 は、下記式のいずれかを表し、



(式中、 Z^{11} はCまたはSiを表し、 Z^{12} はO、S、C(=O)、S(=O)、SO₂、C(R^1)(R^2)、Si(R^3)(R^4)、N(R^5)、B(R^6)、P(R^7)またはP(=O)(R^8)を表し、 Z^{13} および Z^{14} はそれぞれ独立にC(R^9)、Si(R^{10})、B、N、PまたはP(=O)を表し、 Z^{15} および Z^{16} はそれぞれ独立にCまたはSiを表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は前記と同じ意味を表す。)

15

20 A^4 は、水素原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、置換アミノ基、置換シリル基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基またはアリールエチニル基を表す。ただし、式(9)において Ar^5 と A^2 は Ar^4 環の互いに隣接する原子に結合し、 Ar^4 と A^2 は Ar^5 環の互いに隣接する原子に結合する。

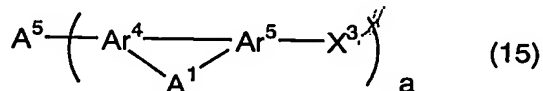
25

また、 X^{18} 、 X^{19} 、 X^{20} 、 X^{21} および X^{22} は、それぞれ独立にハロゲン原子

、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基、ビニル基、水酸基、アルキルオキシ基、アシルオキシ基、置換シリルオキシ基、アミノ基またはニトロ基を表し、式(9)における X^{18} 、 X^{19} および X^{20} の少なくとも一つ、式(10)における X^{18} 、 X^{21} および X^{22} の少なくとも一つ、並びに式(11)における X^{18} 、 X^{19} 、 X^{21} および X^{22} の少なくとも一つは、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基およびビニル基から選ばれる。]

6. 式(9)における X^{18} 、 X^{19} および X^{20} の全て、並びに式(10)における X^{18} 、 X^{21} および X^{22} の全て並びに式(11)における X^{18} 、 X^{19} 、 X^{21} および X^{22} の全てが、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ 、モノハロゲン化メチル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、シアノメチル基、ホルミル基およびビニル基であることを特徴とする請求項5記載の芳香族化合物。

7. 下記式(15)で示される芳香族化合物。



(式中、 Ar^4 、 Ar^5 、 A^1 および X^3 は、前記と同じ意味を表す。 A^5 は、ホウ素原子、アルミニウム原子、ガリウム原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、窒素原子、リン原子、砒素原子、 a 価の芳香族炭化水素基、 a 価の複素環基または金属錯体構造を有する a 価の基を表す。 a は3または4を表す。複数ある Ar^4 、 Ar^5 、 A^1 および X^{10} は、互いに同一であっても異なってもよい。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/O 15001

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C07D307/91, 333/76		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C07D307/91, 333/76		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1344788 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO. LTD.), 17 September, 2003 (17.09.03), Particularly, compounds D-H, N, R, S, V, & US 2004-2576 A 01 January, 2004 (01.01.04) & JP 2004-2703 A 08 January, 2004 (08.01.04) & JP 2004-59899 A 26 February, 2004 (26.02.04),	1-2
X	US 6022307 A (AMERICAN CYANAMID CO.), 08 February, 2000 (08.02.00), Particularly, compounds 3a, 9, 10 (Family: none)	1-2
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 December, 2004 (20.12.04)		Date of mailing of the international search report 18 January, 2005 (18.01.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015001

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2-146049 A (Ricoh Co., Ltd.), 05 June, 1990 (05.06.90), Particularly, Claim 1; page 4 (Family: none)	1-2
X	US 3929832 A (THE UNITED STATES OF AMERICA AS REPRESENTED BY THE SECRETARY OF THE AIR FORCE), 30 December, 1975 (30.12.75), Particularly, compounds b, c (Family: none)	1-2
X	WO 98/30213 A2 (PARACELSIAN, INC.), 16 July, 1998 (16.07.98), Particularly, page 17 & US 5833994 A 10 November, 1998 (10.11.98),	1-2
X	SIELEX, K. et al., Prediction of gas chromatographic retention indices of polychlorinated dibenzothiophenes on non-polar columns, Journal of Chromatography, A. 2000, 866(1), 105-120, particularly, tables 1, 3, 5	1-2
X	WEBER, Roland et al., Mechanism of the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from chlorophenols in gas phase reactions, Chemosphere, 1998, Vol. Data 1999, 38(3), 529-549, particularly, page 535, 547, lines 9 to 10	1-2
X	BURKA, Leo T. et al., Identification of the biliary metabolites of 2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzofuran in the rat, Chemosphere, 1990, 21(10-11), 1231-42, particularly, page 1234, 1239, line 37	1-2
X	BURKA, Leo T. et al., Sythesis of possible metabolites of 2, 3, 7, 8- tetrachlorodibenzofuran, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1989, 37(6), 1528-32, particularly, compounds 8, 9	1-2
X	KUROKI, H. et al., Synthesis and mass spectral properties of polychlorinated dibenzofuran (PCDF) metabolites, Chemosphere, 1987, 16(8-9), 1641-7, particularly, table 4	1-2
X	US 3136782 A (DIAMOND ALKALI CO.), 09 June, 1964 (09.06.64), particularly, compound II (Family: none)	1-2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015001

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	NORSTROEM, Aake et al., Synthesis of chlorinated dibenzofurans and chlorinated aminodibenzofurans from the corresponding diphenyl ethers and nitrodiphenyl ethers, Chemosphere, 1979, 8(6), 331-43, particularly, compounds XI, XIV-XIX	1-2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015001

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
(See extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: (2) of claim 1 and a part of claim 2 depending on (2) of claim 1

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015001

Continuation of Box No. III of continuation of first sheet (2)

Inventions of claims 1-7 have a common chemical structure as a tricyclic aromatic compound. A compound having such a structure, however, is publicly known as a prior art as disclosed in DE 10101022 A1, and thus the chemical structure cannot be a significant chemical structural feature.

The chemical structure common to compounds defined in claim 1 is a tricyclic aromatic compound having three or more condensation-reactive functional groups. A compound having such a structure, however, is publicly known as a prior art as disclosed in DE 10101022 A1, and thus the chemical structure cannot be a significant chemical structural feature.

The chemical structure common to compounds defined in claim 3 is a tricyclic aromatic compound substituted by an aromatic ring and a condensation-reactive functional group. A compound having such a structure, however, is publicly known as a prior art as disclosed in DE 10101022 A1, and thus the chemical structure cannot be a significant chemical structural feature.

The chemical structure common to compounds defined in claim 5 is a compound wherein a heterocyclic ring of a tricyclic aromatic compound is substituted by an aromatic ring. A compound having such a structure, however, is publicly known as a prior art as disclosed in (JP 2003-508393), and thus the chemical structure cannot be a significant chemical structural feature.

There is no other common matter which can be considered as a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence among these inventions. Consequently, these inventions cannot be considered so linked as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07D307/91, 333/76

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07D307/91, 333/76

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 1344788 A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 2003.09.17, 特に化合物D-H, N, R, S, 及びV & US 2004-2576 A, 2004.01.01 & JP 2004-2703 A, 2004.01.08 & JP 2004-59899 A, 2004.02.26	1-2
X	US 6022307 A (AMERICAN CYANAMID COMPANY) 2000.02.08, 特に化合物3a, 9, 及び10 (ファミリーなし)	1-2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.12.2004

国際調査報告の発送日

18.1.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中木 亜希

4P

3230

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2-146049 A (株式会社リコー) 1990.06.05, 特に特許請求の範囲1, 及び第4頁 (ファミリーなし)	1-2
X	US 3929832 A (THE UNITED STATES OF AMERICA AS REPRESENTED BY THE SECRETARY OF THE AIR FORCE) 1975.12.30, 特に化合物b, c (ファミリーなし)	1-2
X	WO 98/30213 A2 (PARACELSIAN, INC.) 1998.07.16, 特に第17頁 & US 5833994 A, 1998.11.10	1-2
X	SIELEX, K. et al., Prediction of gas chromatographic retention indices of polychlorinated dibenzothiophenes on non-polar columns, Journal of Chromatography, A, 2000, 866(1), 105-120, 特にtable 1, 3, 5	1-2
X	WEBER, Roland et al., Mechanism of the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from chlorophenols in gas phase reactions, Chemosphere, 1998, Volume Date 1999, 38(3), 529-549, 特に535頁, 547頁第9-10行	1-2
X	BURKA, Leo T. et al., Identification of the biliary metabolites of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran in the rat, Chemosphere, 1990, 21(10-11), 1231-42, 特に1234頁, 1239頁第37行	1-2
X	BURKA, Leo T. et al., Synthesis of possible metabolites of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1989, 37(6), 1528-32, 特に化合物8, 9	1-2
X	KUROKI, H. et al., Synthesis and mass spectral properties of polychlorinated dibenzofuran (PCDF) metabolites, Chemosphere, 1987, 16(8-9), 1641-7, 特にtable 4	1-2
X	US 3136782 A (DIAMOND ALKALI CO.) 1964.06.09, 特に化合物II (ファミリーなし)	1-2
X	NORSTROEM, Aake et al., Synthesis of chlorinated dibenzofurans and chlorinated aminodibenzofurans from the corresponding diphenyl ethers and nitrodiphenyl ethers, Chemosphere, 1979, 8(6), 331-43, 特に化合物XI, XIV-XIX	1-2

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

(特別ページ参照。)

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲1の(2)、及び2のうち請求の範囲1の(2)に従属する部分

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

<第III欄について>

請求の範囲1-7に記載された発明は、3環系芳香族化合物という共通の化学構造を有するものと認められるものの、かかる構造を有する化合物は、先行技術として、DE 10101022 A1等に記載されているように公知のものであるから、その化学構造が重要な化学構造要素であるとする事はできない。

また、特許請求の範囲1に記載された化合物に共通する化学構造は、3つ以上の縮合反応性官能基を有する3環系芳香族化合物であると認められるものの、かかる構造を有する化合物は、先行技術として、DE 10101022 A1に記載されているように公知のものであるから、その化学構造も重要な化学構造要素であるとする事はできない。

そして、特許請求の範囲3に記載された化合物に共通する化学構造は、芳香環と縮合反応性官能基で置換された3環系芳香族化合物であると認められるものの、かかる構造を有する化合物は、先行技術として、DE 10101022 A1に記載されているように公知のものであるから、その化学構造も重要な化学構造要素であるとする事はできない。

そして、特許請求の範囲5に記載された化合物に共通する化学構造は、3環系芳香族化合物を構成する複素環に芳香環が置換した化合物であると認められるものの、かかる構造を有する化合物は、先行技術として、特表2003-508393号公報に記載されているように公知のものであるから、その化学構造も重要な化学構造要素であるとする事はできない。

そして、これらの一群の発明の間にはPCT規則13.2の第2文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通な事項は存在しない。したがって、これら一群の発明は単一の一般的発明概念を形成するように関連しているとは認められない。